

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
14 juin 2001 (14.06.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/41723 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷: A61K 7/13

(21) Numéro de la demande internationale:
PCT/FR00/03143

(22) Date de dépôt international:
10 novembre 2000 (10.11.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:
99/15483 8 décembre 1999 (08.12.1999) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US):
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): ALLARD,
Delphine [FR/FR]; 25, place Henri Neveu, F-92700
Colombes (FR). LEGRAND, Frédéric [FR/FR]; 99, rue
du Point du Jour, F-92100 Boulogne Billancourt (FR).

(74) Mandataire: MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal / D.P.I., 6,
rue Sincholle, F-92110 Clichy (FR).

(81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID,
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,
PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

- Avec rapport de recherche internationale.
- Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: OXIDATION DYE COMPOSITION FOR KERATINIC FIBRES CONTAINING A THICKENING POLYMER WITH AN ETHER PLASTIC SKELETON

(54) Titre: COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION POUR FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT UN POLYMERE EPAISSISSANT A SQUELETTE AMINOPLASTE-ETHER

(57) Abstract: The invention relates to an oxidation dye composition for keratinic fibres, especially for human keratinic fibres such as hair, containing at least one oxidation dye and a thickening polymer with a plastic ether skeleton, in a medium which is suitable for dyeing. The invention also relates to the dyeing method and devices for using the inventive composition.

(57) Abrégé: L'invention concerne une composition de teinture d'oxydation pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, et en outre un polymère épaississant à squelette aminoplaste-éther. L'invention concerne également les procédés et dispositifs de teinture mettant en oeuvre ladite composition.

WO 01/41723 A1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :

2 802 089

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

99 15483

⑤① Int Cl⁷ : A 61 K 7/13

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 08.12.99.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 15.06.01 Bulletin 01/24.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : ALLARD DELPHINE et LEGRAND
FREDERIC.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L OREAL.

⑤④ COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION POUR FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT UN POLYMERE
EPAISSISSANT A SQUELETTE AMINOPLASTE-ETHER.

⑤⑦ L'invention concerne une composition de teinture
d'oxydation pour fibres kératiniques, en particulier pour fi-
bres kératiniques humaines telles que les cheveux, compre-
nant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un
colorant d'oxydation, et en outre un polymère épaississant
à squelette aminoplaste-éther.

L'invention concerne également les procédés et disposi-
tifs de teinture mettant en oeuvre ladite composition.

FR 2 802 089 - A1



**COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION POUR FIBRES KERATINIQUES
COMPRENANT UN POLYMERE EPAISSISSANT A SQUELETTE
AMINOPLASTE-ETHER.**

- 5 La présente invention concerne une composition de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant au moins un colorant d'oxydation et au moins un polymère épaississant à squelette aminoplaste-éther.
- 10 Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains, avec des compositions de teinture contenant des précurseurs de colorants d'oxydation, généralement appelés "bases d'oxydation", en particulier des ortho- ou para- phénylènediamines, des ortho- ou para- aminophénols, et des bases hétérocycliques.
- 15 Les précurseurs de colorants d'oxydation sont des composés initialement peu ou pas colorés qui développent leur pouvoir tinctorial au sein du cheveu en présence d'agents oxydants en conduisant à la formation de composés colorés. La formation de ces composés colorés résulte, soit d'une condensation oxydative
- 20 des "bases d'oxydation" sur elles-mêmes, soit d'une condensation oxydative des "bases d'oxydation" sur des composés modificateurs de coloration, ou "coupleurs", qui sont généralement présents dans les compositions tinctoriales utilisées en teinture d'oxydation et sont représentés plus particulièrement par des métaphénylènediamines, des méta-aminophénols et des métadiphénols, et
- 25 certains composés hétérocycliques.
- La variété des molécules mises en jeu, qui sont constituées d'une part par les "bases d'oxydation" et d'autre part par les "coupleurs", permet l'obtention d'une palette très riche en coloris.
- 30 Pour localiser le produit de coloration d'oxydation à l'application sur les cheveux afin qu'il ne coule pas sur le visage ou en dehors des zones que l'on se propose de teindre, on a jusqu'ici eu recours à l'emploi d'épaississants traditionnels tels

que l'acide polyacrylique réticulé, les hydroxyéthylcelluloses, certains polyuréthanes, les cires ou encore à des mélanges d'agents tensio-actifs non-ioniques de HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance), qui, convenablement choisis, engendrent l'effet gélifiant quand on les dilue au moyen d'eau et/ou d'agents tensio-actifs.

Cependant, la demanderesse a constaté que les systèmes épaississants mentionnés ci-dessus ne permettaient pas d'obtenir des nuances puissantes et chromatiques de faibles sélectivités et de bonnes ténacités tout en assurant un bon état cosmétique à la chevelure traitée. Par ailleurs, elle a également constaté que les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi contenant le ou les colorants d'oxydation, et les systèmes épaississants de l'art antérieur ne permettaient pas une application suffisamment précise sans coulures ni chutes de viscosité dans le temps.

Or, après d'importantes recherches menées sur la question, la Demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir des compositions de teinture d'oxydation prêtes à l'emploi qui ne coulent pas et restent donc bien localisées au point d'application, et qui permettent aussi d'obtenir des nuances puissantes et chromatiques (lumineuses) avec de faibles sélectivités et de bonnes ténacités vis à vis des agents chimiques (shampooing, permanentes ...) ou naturels (lumière, transpiration ...) tout en apportant aux cheveux de bonnes propriétés cosmétiques, si on introduit (i) soit dans la composition contenant le ou les colorants d'oxydation et éventuellement le ou les coupleurs [ou composition A], soit (ii) dans la composition oxydante [ou composition B], ou (iii) dans les deux compositions à la fois, une quantité efficace d'un polymère à squelette aminoplaste-éther.

Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

La présente invention a ainsi pour objet une composition de teinture d'oxydation pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines, telles

que les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, qui est caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un polymère à squelette aminoplaste-éther.

Un autre objet de l'invention porte sur une composition prête à l'emploi pour la
5 teinture des fibres kératiniques qui contient au moins un colorant d'oxydation et au moins un polymère à squelette aminoplaste-éther et un agent oxydant.

Par composition prête à l'emploi, on entend au sens de l'invention, toute composition destinée à être appliquée immédiatement sur les fibres kératiniques.

10 L'invention vise également un procédé de teinture des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, consistant à appliquer sur les fibres au moins une composition A contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, la couleur étant
15 révélée à pH alcalin, neutre ou acide, à l'aide d'une composition B contenant au moins un agent oxydant qui est mélangée juste au moment de l'emploi à la composition A ou qui est appliquée séquentiellement sans rinçage intermédiaire, au moins un polymère à squelette aminoplaste-éther étant présent dans la composition A ou dans la composition B ou dans chacune des compositions A et B.

20

L'invention a également pour objet des dispositifs de teinture ou « kits » à plusieurs compartiments.

Un dispositif à 2 compartiments selon l'invention comprend un compartiment renfermant une composition A1 contenant, dans un milieu approprié pour la
25 teinture, au moins un colorant d'oxydation, et un autre compartiment renfermant une composition B1 contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, un agent oxydant, le polymère à squelette aminoplaste-éther étant présent dans la composition A1 ou la composition B1, ou dans chacune des compositions A1 et B1.

30

Un autre dispositif, à 3 compartiments selon l'invention, comprend un premier compartiment renfermant une composition A2 contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, un deuxième

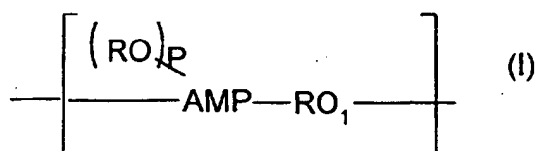
- compartiment renfermant une composition B2 contenant, dans un milieu approprié pour la teinture au moins un agent oxydant, et un troisième compartiment renfermant une composition C contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un polymère à squelette aminoplaste-éther, la
- 5 composition A2 et/ou la composition B2 pouvant également contenir un polymère à squelette aminoplaste-éther.

- Mais d'autres caractéristiques, aspects, objets et avantages de l'invention
- 10 apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

Par aminoplaste-éther, on entend au sens de la présente invention, tout produit issu de la condensation d'un aldéhyde avec une amine ou un amide.

- 15 Par aminoplaste-éther, on entend aussi au sens de la présente invention, toute unité structurale formée d'un résidu aminoplaste et d'un résidu hydrocarboné divalent lié au résidu aminoplaste par une liaison éther.

- Les polymères à squelette aminoplaste-éther utilisés selon l'invention, sont
- 20 choisis de préférence parmi ceux contenant au moins un motif de structure (I) suivante :



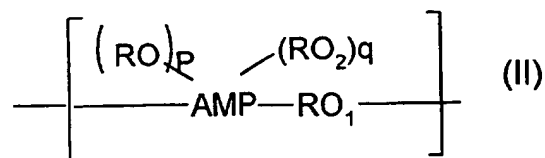
dans laquelle :

- 25 -AMP est un résidu aminoplaste avec unités alkylènes,
 -R désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyl C₁C₄ ou un radical acyle C₁C₄,
 -RO₁ est un résidu alkylèneoxy divalent,

-p désigne un nombre entier positif,

le ou les groupements OR étant liés aux unités alkylènes du résidu AMP.

De préférence, les polymères à squelette aminoplaste-éther sont choisis parmi ceux contenant au moins un motif de structure (II) suivante :



5

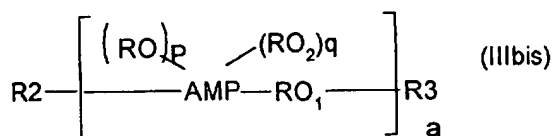
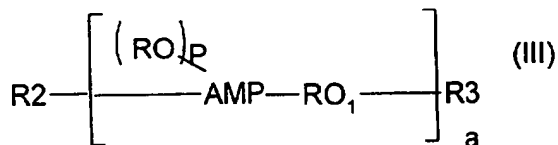
dans laquelle :

-AMP, R, RO₁ et p ont la même signification que précédemment,

- RO₂ est un groupe hydrophobe différent de RO lié à AMP via un hétéroatome et comprenant au moins deux atomes de carbone, et,

10 -q est un nombre entier positif.

Plus préférentiellement encore, les polymères de l'invention sont de formules (III) et (III)bis suivantes :



15

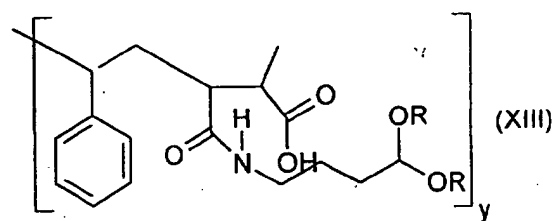
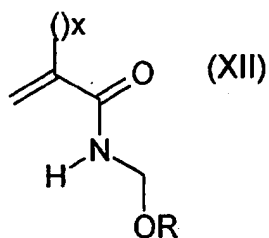
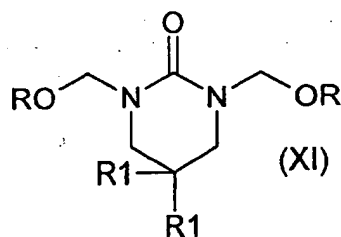
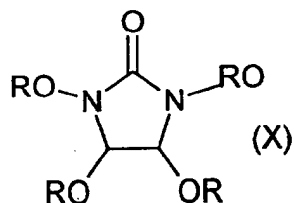
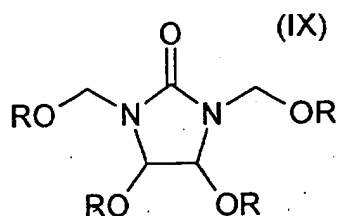
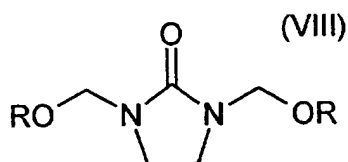
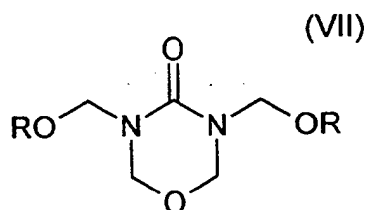
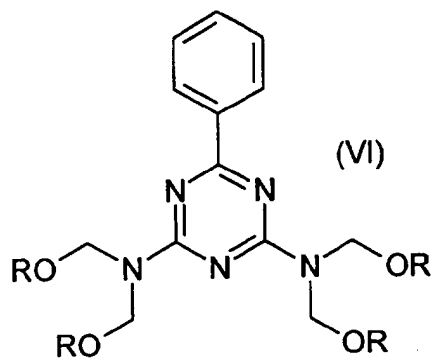
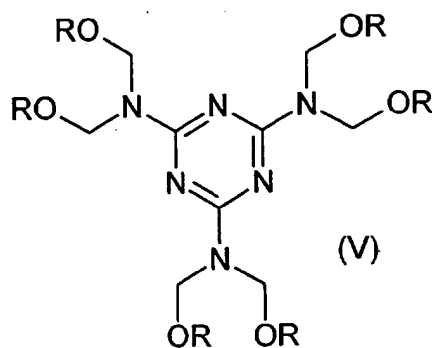
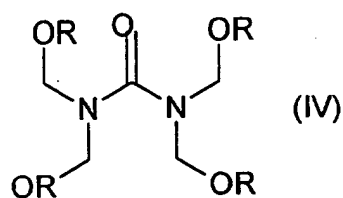
dans lesquelles :

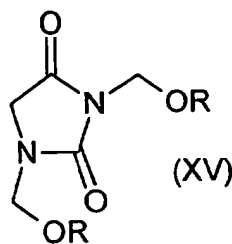
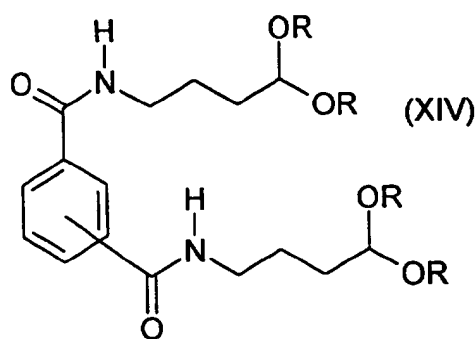
AMP, R, RO₁, RO₂, p et q ont la même signification que précédemment, R2 ou R3, identiques ou différents représentent un groupe terminal pouvant désigner un atome d'hydrogène, un groupement RO₁H, un groupement RO₂H, un

20 groupement AMP(OR)_p ou tout groupement monofonctionnel tel que alkyle, cycloalkyle, aryle, aralkyle, alkylaryle, alkyloxyalkyle, aryloxyalkyle, cycloalkoxyalkyle,

a étant un nombre plus grand que 1 et de préférence plus grand que 2.

Les résidus aminoplastes porteurs de leurs groupements OR intégrés dans les polymères de l'invention peuvent être choisis de manière non limitative parmi les structures (IV) à (XV) suivantes :





dans lesquelles :

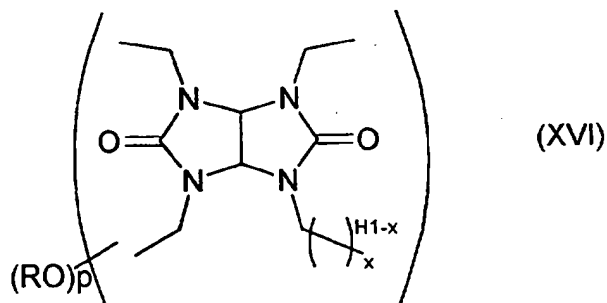
R a la même signification que précédemment,

R1 désigne alkyle C₁C₄,

5 y est un nombre au moins égal à 2,

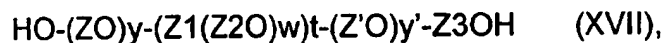
x désigne 0 ou 1.

De préférence, le ou les résidus aminoplastes porteurs de leurs groupements OR sont choisis parmi ceux de structure (XVI) suivante :



10 dans laquelle R, p, et x ont les mêmes significations que précédemment.

Les résidus alkylèneoxy divalents sont de préférence ceux correspondants aux diols de formule générale (XVII) suivante :



15 y et y' étant des nombres allant de 0 à 1000,

t et w étant des nombres allant de 0 à 10,

Z, Z', Z2 et Z3 sont des radicaux alkylène en C₂C₄ et de préférence des radicaux -CH₂-CH(Z4)- et -CH₂-CH(Z4)-CH₂-,

Z1 étant un radical linéaire ou cyclique, ramifié ou non, aromatique ou non,
20 comportant ou non un ou plusieurs hétéroatomes et possédant de 1 à 40 atomes de carbone,

Z4 désignant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1C_4 ou un radical acyle en C_1C_3 étant entendu qu'au moins un des radicaux Z4 des radicaux Z, Z', Z2 et Z3 est différent de acyle.

De préférence Z4 désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.

- 5 Encore plus préférentiellement $t=0$ et Z, Z' et Z3 désignent $-CH_2CH_2-$, et l'un au moins de y ou y' est différent de 0. Les composés de formule (XVII) sont alors des polyéthylèneglycols.

- 10 Les polymères aminoplaste éther de formule (I) selon l'invention sont en particulier décrits dans le brevet US 5 914 373 dont le contenu fait partie intégrante de l'invention.

- 15 Comme polymères à squelette aminoplaste-éther de formule (I), on peut en particulier citer les produits PURE-THIX L [PEG-180/Octoxynol-40/TMMG Copolymer (Nom INCI)], PURE-THIX M [PEG-180/Laureth-50/TMMG Copolymer (Nom INCI)], et PURE-THIX HH [Polyether-1 (Nom INCI)] vendus par la société SUD-CHEMIE.

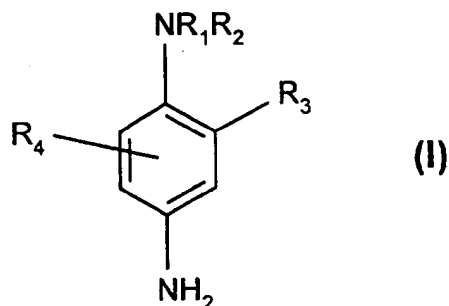
- 20 Les polymères à squelette aminoplaste-éther sont utilisés de préférence en une quantité pouvant varier d'environ 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition de teinture prête à l'emploi. Plus préférentiellement, cette quantité varie d'environ 0,1 à 5% en poids.

- 25 Les colorants d'oxydation utilisables selon l'invention sont choisis parmi les bases d'oxydation et/ou les coupleurs.

De préférence les compositions selon l'invention contiennent au moins une base d'oxydation.

- 30 Les bases d'oxydation utilisables dans le cadre de la présente invention sont choisies parmi celles classiquement connues en teinture d'oxydation, et parmi lesquelles on peut notamment citer les ortho- et para-phénylènediamines, les bases doubles, les ortho- et para- aminophénols, les bases hétérocycliques suivantes ainsi que leurs sels d'addition avec un acide :

- (I) les paraphénylènediamines de formule (I) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :



5 dans laquelle :

R_1 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4), alkyle en C_1-C_4 substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;

10 R_2 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4) ou alkyle en C_1-C_4 substitué par un groupement azoté ;

15 R_3 représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, un radical alkyle en C_1-C_4 , sulfo, carboxy, monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou hydroxyalcoxy en C_1-C_4 , acétylaminoalcoxy en C_1-C_4 , mésylaminoalcoxy en C_1-C_4 ou carbamoylaminoalcoxy en C_1-C_4 ,

20 R_4 représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 .

Parmi les groupements azotés de la formule (I) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl(C_1-C_4)amino, dialkyl(C_1-C_4)amino, trialkyl(C_1-C_4)amino, monohydroxyalkyl(C_1-C_4)amino, imidazolinium et ammonium.

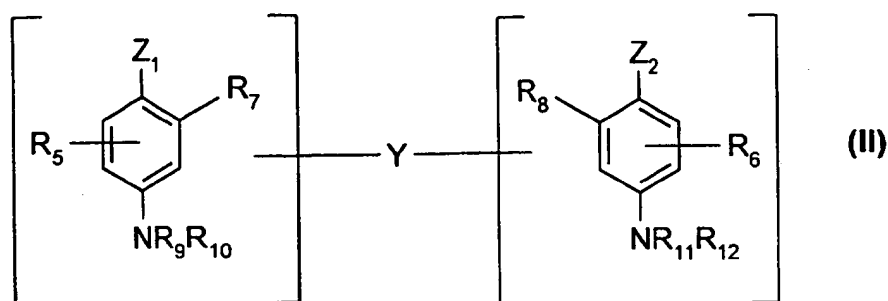
25 Parmi les paraphénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro-paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl-paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl-paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl-paraphénylènediamine, la

2,5-diméthyl-paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl-paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl-paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl-paraphénylènediamine, la 4-amino-N,N-diéthyl-3-méthyl-aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine, la 4-amino-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)-3-méthyl-aniline, la 5 4-amino-3-chloro-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)-aniline, la 2- β -hydroxyéthyl-paraphénylènediamine, la 2-fluoro-paraphénylènediamine, la 2-isopropyl-paraphénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl)-paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl-paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl-3-méthyl-paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine, la 10 N-(β,γ -dihydroxypropyl)paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl)-paraphénylènediamine, la N-phényl-paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy-paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on préfère tout 15 particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl-paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl-paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy-paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl-paraphénylène-diamine, la 2,6-diéthyl-paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl-paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine, la 20 2-chloro-paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

-(II) Selon l'invention, on entend par bases doubles, les composés comportant au moins deux noyaux aromatiques sur lesquels sont portés des groupements amino et/ou hydroxyle.

25 Parmi les bases doubles utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- Z_1 et Z_2 , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou $-NH_2$ pouvant être substitué par un radical alkyle en C_1-C_4 ou par un bras de liaison Y ;
- 5 - le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C_1-C_6 ;
- 10 - R_5 et R_6 représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , aminoalkyle en C_1-C_4 ou un bras de liaison Y ;
- R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} et R_{12} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en C_1-C_4 ;
- 15 étant entendu que les composés de formule (II) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

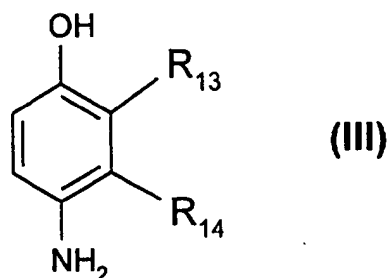
Parmi les groupements azotés de la formule (II) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl(C_1-C_4)amino, dialkyl(C_1-C_4)amino, trialkyl(C_1-C_4)amino, monohydroxyalkyl(C_1-C_4)amino, imidazolinium et ammonium.

Parmi les bases doubles de formules (II) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino,

3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

5 Parmi ces bases doubles de formule (II), le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane ou l'un de leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

10 - (III) les para-aminophénols répondant à la formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

15 R_{13} représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le fluor, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4) ou aminoalkyle en C_1-C_4 , ou hydroxyalkyl(C_1-C_4)aminoalkyle en C_1-C_4 .

R_{14} représente un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène tel que le fluor, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , aminoalkyle en C_1-C_4 , cyanoalkyle en C_1-C_4 ou alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4),
20 étant entendu qu'au moins un des radicaux R_{13} ou R_{14} représente un atome d'hydrogène.

25 Parmi les para-aminophénols de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le para-aminophénol, le 4-amino-3-méthyl-phénol, le 4-amino-3-fluoro-phénol, le 4-amino-3-hydroxyméthyl-phénol, le 4-amino-2-méthyl-phénol, le 4-amino-2-hydroxyméthyl-phénol, le 4-amino-2-méthoxyméthyl-phénol, le 4-amino-2-aminométhyl-phénol, le 4-amino-2-(β -hydroxyéthyl-aminométhyl)-phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

- (IV) les ortho-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans le cadre de la présente l'invention, sont notamment choisis parmi le 2-amino-phénol, le 2-amino-1-hydroxy-5-méthyl-benzène, le 2-amino-1-hydroxy-6-méthyl-benzène, le 5-acétamido-2-amino-phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

5

-(V) parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

10

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino-pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino-3-amino-pyridine, la 2,3-diamino-6-méthoxy-pyridine, la 2-(β -méthoxyéthyl)amino-3-amino-6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino-pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

15

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-10659 ou demandes de brevet WO 96/15765, comme

20

la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy-5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2, 5, N7, N7-tetraméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, et leurs sels

30

d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés
5 décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet
WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le
4,5-diamino-1-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-1-hydroxyéthyl-pyrazole, le
3,4-diamino-pyrazole, le 4,5-diamino-1-(4'-chlorobenzyl)-pyrazole, le 4,5-diamino
1,3-diméthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-méthyl-1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino
10 1-méthyl-3-phényl-pyrazole, le 4-amino-1,3-diméthyl-5-hydrazino-pyrazole, le 1-
benzyl-4,5-diamino-3-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-tert-butyl-1-méthyl
pyrazole, le 4,5-diamino-1-tert-butyl-3-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-1-(β -
hydroxyéthyl)-3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-méthyl-pyrazole, le 4,5-
diamino-1-éthyl-3-(4'-méthoxyphényl)-pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-
15 hydroxyméthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-méthyl-pyrazole, le
4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-isopropyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-méthyl-1-
isopropyl-pyrazole, le 4-amino-5-(2'-aminoéthyl)amino-1,3-diméthyl-pyrazole, le
3,4,5-triamino-pyrazole, le 1-méthyl-3,4,5-triamino-pyrazole, le 3,5-diamino
1-méthyl-4-méthylamino-pyrazole, le 3,5-diamino-4-(β -hydroxyéthyl)amino
20 1-méthyl-pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Selon la présente invention, les bases d'oxydation représentent de préférence de
0,0005 à 12% en poids environ du poids total de la composition de la composition A.

25 Les coupleurs utilisables dans le procédé de teinture selon l'invention sont ceux
classiquement utilisés dans les compositions de teinture d'oxydation, c'est-à-dire
des métaphénylènediamines, des métaaminophénols et des métadiphénols, les
dérivés mono- ou poly-hydroxylés du naphtalène, le sésamol et ses dérivés et des
composés hétérocycliques tels que par exemple les coupleurs indoliques, les
30 coupleurs indoliniques, les coupleurs pyridiniques et leurs sels d'addition avec un
acide.

Ces coupleurs peuvent notamment être choisis parmi le 2-méthyl-5-amino-phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)-amino-2-méthyl-phénol, le 3-amino-phénol, le 1,3-dihydroxy-benzène, le 1,3-dihydroxy-2-méthyl-benzène, le 4-chloro-1,3-dihydroxy-benzène, le 2,4-diamino-1-(β -hydroxyéthoxy)-benzène, le 2-amino-4-(β -hydroxyéthylamino)-1-méthoxy-benzène, le 1,3-diamino-benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy)-propane, le sésamol, l' α -naphtol, le 6-hydroxy-indole, le 4-hydroxy-indole, le 4-hydroxy-N-méthyl-indole, la 6-hydroxy-indoline, la 2,6-dihydroxy-4-méthyl-pyridine, le 1-H-3-méthyl-pyrazole-5-one, le 1-phényl-3-méthyl-pyrazole-5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

10

Lorsqu'ils sont présents, ces coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10% en poids environ du poids total de la composition A, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5% en poids environ.

15 D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide des bases d'oxydation et coupleurs sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

20 La composition selon l'invention peut encore contenir, en plus des colorants d'oxydation définis ci-dessus, des colorants directs pour enrichir les nuances en reflets. Ces colorants directs peuvent notamment alors être choisis parmi les colorants nitrés, azoïques ou anthraquinoniques, neutres, cationiques ou anioniques.

25

La composition A et/ou la composition B peuvent en outre plus particulièrement contenir, au moins un polymère substantif cationique ou amphotère.

30 Au sens de la présente invention, l'expression "polymère cationique" désigne tout polymère contenant des groupements cationiques et/ou des groupements ionisables en groupements cationiques.

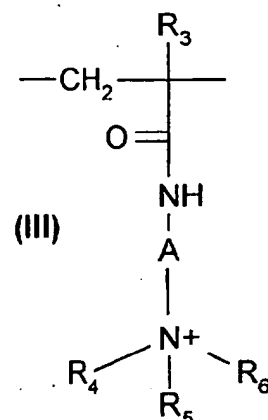
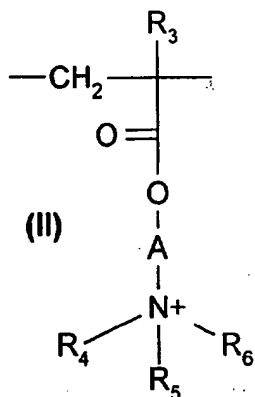
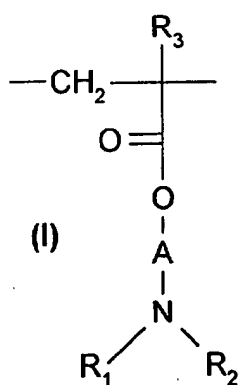
Les polymères cationiques utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi tous ceux déjà connus en soi comme améliorant les propriétés cosmétiques des cheveux, à savoir notamment ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-337 354 et dans les brevets français FR-2 270 846, 2 383 660, 2 598 611, 2 470 596 et 2 519 863.

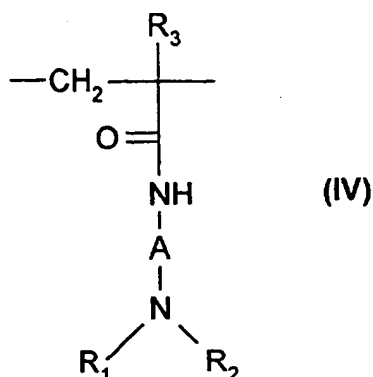
Les polymères cationiques préférés sont choisis parmi ceux qui contiennent des motifs comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire et/ou quaternaire pouvant, soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

Les polymères cationiques utilisés ont généralement une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 et $5 \cdot 10^6$ environ, et de préférence comprise entre 10^3 et $3 \cdot 10^6$ environ.

Parmi les polymères cationiques, on peut citer plus particulièrement les polymères du type polyamine, polyaminoamide et polyammonium quaternaire. Ce sont des produits connus. Ils sont notamment décrits dans les brevets français n° 2 505 348 ou 2 542 997. Parmi lesdits polymères, on peut citer :

(1) Les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formules (I), (II), (III) ou (IV) suivantes:





dans lesquelles:

- R₃ , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical CH₃;
- A, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, de 1
- 5 à 6 atomes de carbone, de préférence 2 ou 3 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalkyle de 1 à 4 atomes de carbone ;
- R₄, R₅, R₆, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un radical benzyle et de préférence un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone;
- 10 R₁ et R₂ , identiques ou différents, représentent hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone et de préférence méthyle ou éthyle;
- X désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique tel qu'un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure.
- 15 Les polymères de la famille (1) peuvent contenir en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères pouvant être choisis dans la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétones acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'azote par des alkyles inférieurs (C₁-C₄), des acides acryliques ou méthacryliques ou leurs esters, des vinylactames tels que la vinylpyrrolidone ou
- 20 le vinylcaprolactame, des esters vinyliques.
- Ainsi, parmi ces polymères de la famille (1), on peut citer :
- les copolymères d'acrylamide et de diméthylaminoéthyl méthacrylate quaternisé au sulfate de diméthyle ou avec un hlogénure de diméthyle, tel que celui vendu sous la dénomination HERCOFLOC par la société HERCULES,

- les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium décrits par exemple dans la demande de brevet EP-A-080976 et vendus sous la dénomination BINA QUAT P 100 par la société CIBA GEIGY,
- le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium vendu sous la dénomination RETEN par la société HERCULES,
- les copolymères vinylpyrrolidone / acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non, tels que les produits vendus sous la dénomination "GAFQUAT" par la société ISP comme par exemple "GAFQUAT 734" ou "GAFQUAT 755" ou bien les produits dénommés "COPOLYMER 845, 958 et 937". Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets français 2.077.143 et 2.393.573,
- les terpolymères méthacrylate de diméthyl amino éthyle/ vinylcaprolactame/ vinylpyrrolidone tel que le produit vendu sous la dénomination GAFFIX VC 713 par la société ISP,
- les copolymère vinylpyrrolidone / méthacrylamidopropyl diméthylamine commercialisés notamment sous la dénomination STYLEZE CC 10 par ISP,
- et les copolymères vinylpyrrolidone / méthacrylamide de diméthylaminopropyle quaternisés tel que le produit vendu sous la dénomination "GAFQUAT HS 100" par la société ISP.

20

(2) Les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaire décrits dans le brevet français 1 492 597, et en particulier les polymères commercialisés sous les dénominations "JR" (JR 400, JR 125, JR 30M) ou "LR" (LR 400, LR 30M) par la Société Union Carbide Corporation. Ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammonium quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium.

(3) Les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits notamment dans le brevet US 4 131 576, tels que les hydroxyalkyl celluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl celluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyléthyl

triméthylammonium, de méthacrylmidopropyl triméthylammonium, de diméthyl-diallylammonium.

Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus particulièrement les produits vendus sous la dénomination "Celquat L 200" et
5 "Celquat H 100" par la Société National Starch.

(4) Les polysaccharides cationiques décrits plus particulièrement dans les brevets US 3 589 578 et 4 031 307 tel que les gommes de guar contenant des groupements cationiques trialkylammonium. On utilise par exemple des gommes
10 de guar modifiées par un sel (par ex. chlorure) de 2,3-époxypropyl triméthylammonium.

De tels produits sont commercialisés notamment sous les dénominations commerciales de JAGUAR C13 S, JAGUAR C 15, JAGUAR C 17 ou JAGUAR C162 par la société MEYHALL.
15

(5) Les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de
20 quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.162.025 et 2.280.361.

(6) Les polyaminoamides solubles dans l'eau préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine ; ces
25 polyaminoamides peuvent être réticulés par une épihalohydrine, un diépoxyde, un dianhydride, un dianhydride non saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-halohydrine, un bis-azétidinium, une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure d'alkyle ou encore par un oligomère résultant de la réaction d'un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis d'une bis-halohydrine, d'un bis-azétidinium, d'une
30 bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une épilhalohydrine, d'un diépoxyde ou d'un dérivé bis-insaturé ; l'agent réticulant étant utilisé dans des proportions allant de 0,025 à 0,35 mole par groupement amine du polyaminoamide ; ces polyaminoamides peuvent être alcoylés ou s'ils comportent

une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.252.840 et 2.368.508.

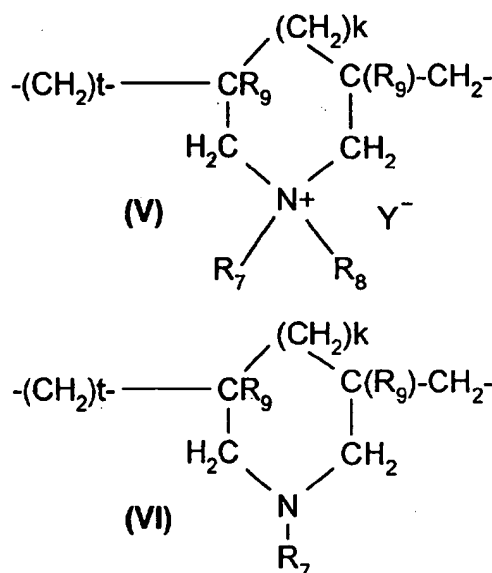
(7) Les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalcoylènes polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-diacoylaminoalcoyldialoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle. De tels polymères sont notamment décrits dans le brevet français 1.583.363.

Parmi ces dérivés, on peut citer plus particulièrement les polymères acide adipique/diméthylaminohydroxypropyl/diéthylène triamine vendus sous la dénomination "Cartaretine F, F4 ou F8" par la société Sandoz.

(8) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre le polyalkylène polylamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1; le polyaminoamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminoamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets américains 3.227.615 et 2.961.347.

Des polymères de ce type sont en particulier commercialisés sous la dénomination "Hercosett 57" par la société Hercules Inc. ou bien sous la dénomination de "PD 170" ou "Delsette 101" par la société Hercules dans le cas du copolymère d'acide adipique/époxypropyl/diéthylène-triamine.

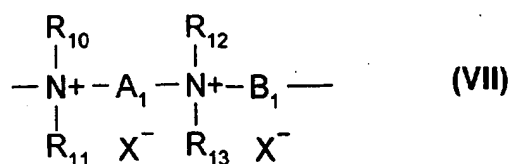
(9) Les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium tels que les homopolymères ou copolymères comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules (V) ou (VI) :



formules dans lesquelles k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ; R₉ désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; R₇ et R₈, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalkyle inférieur (C₁-C₄), ou R₇ et R₈ peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupement hétérocycliques, tels que pipéridinyle ou morpholinyle ; R₇ et R₈ indépendamment l'un de l'autre désignent de préférence un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; Y⁻ est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate. Ces polymères sont notamment décrits dans le brevet français 2.080.759 et dans son certificat d'addition 2.190.406.

Parmi les polymères définis ci-dessus, on peut citer plus particulièrement l'homopolymère de chlorure de diméthyldiallylammonium vendu sous la dénomination "Merquat 100" par la société Calgon (et ses homologues de faible masse moléculaire moyenne en poids) et les copolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide commercialisés sous la dénomination "MERQUAT 550".

(10) Le polymère de diammonium quaternaire contenant des motifs récurrents répondant à la formule :



formule (VII) dans laquelle :

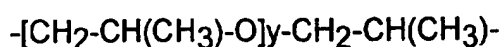
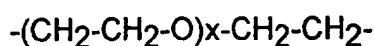
R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃, identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques inférieurs, ou bien R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃, ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃ représentent un radical alkyle en C₁-C₆ linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou -CO-O- R₁₄-D ou -CO-NH- R₁₄-D où R₁₄ est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;

A₁ et B₁ représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et

X⁻ désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique;

A₁, R₁₀ et R₁₂ peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ; en outre si A₁ désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B₁ peut également désigner un groupement -(CH₂)_n-CO-D-OC-(CH₂)_n- dans lequel D désigne :

a) un reste de glycol de formule : -O-Z-O-, où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes :



où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;

c) un reste de diamine bis-primaire de formule : $-\text{NH}-\text{Y}-\text{NH}-$, où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical bivalent



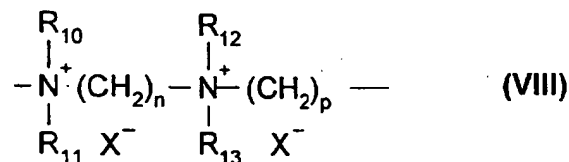
5 d) un groupement uréylène de formule : $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$.

De préférence, X^- est un anion tel que le chlorure ou le bromure.

Ces polymères ont une masse moléculaire moyenne en nombre généralement comprise entre 1000 et 100000.

Des polymères de ce type sont notamment décrits dans les brevets français
10 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434 et 2.413.907 et les brevets US 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378, 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 et 4.027.020.

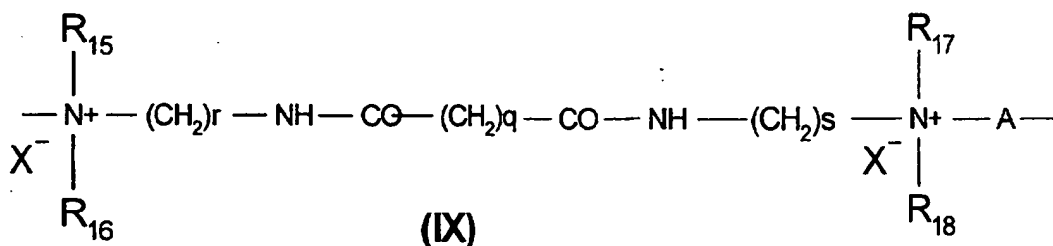
15 On peut utiliser plus particulièrement les polymères qui sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule (VIII) suivante:



dans laquelle R_{10} , R_{11} , R_{12} et R_{13} , identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone environ, n et p
20 sont des nombres entiers variant de 2 à 20 environ et, X^- est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

(11) Les polymères de polyammonium quaternaire constitués de motifs de formule (IX) :

25



formule dans laquelle :

- R₁₅, R₁₆, R₁₇ et R₁₈, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, éthyle, propyle, β -hydroxyéthyle, β -hydroxypropyle ou $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p\text{OH}$, où p est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 6,
- sous réserve que R₁₅, R₁₆, R₁₇ et R₁₈ ne représentent pas simultanément un atome d'hydrogène,
- r et s, identiques ou différents, sont des nombres entiers compris entre 1 et 6, q est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 34,
- 10 X désigne un atome d'halogène,
A désigne un radical d'un dihalogénure ou représente de préférence $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

- De tels composés sont notamment décrits dans la demande de brevet EP-A-122
- 15 324.

Parmi eux, on peut par exemple citer, les produits "Mirapol A 15", "Mirapol AD1", "Mirapol AZ1" et "Mirapol 175" vendus par la société Miranol.

- 20 (12) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tels que par exemple les produits commercialisés sous les dénominations Luviquat FC 905, FC 550 et FC 370 par la société B.A.S.F.

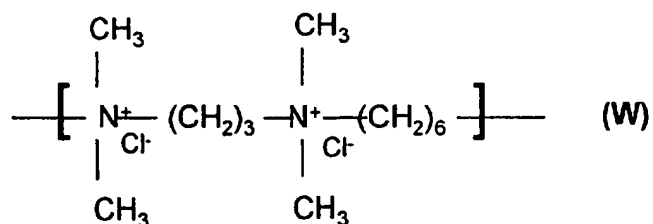
- (13) Les polyamines comme le Polyquart H vendu par HENKEL, référencé sous le
- 25 nom de "POLYETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE" dans le dictionnaire CTFA.

- (14) Les polymères réticulés de sels de méthacryloyloxyalkyl(C₁-C₄) trialkyl(C₁-C₄)ammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du
- 30 diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation de l'acrylamide avec le diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homo ou la copolymérisation étant suivie

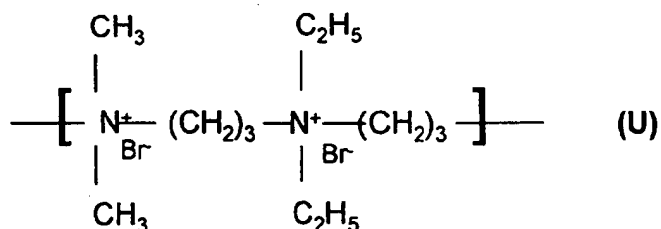
d'une réticulation par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène bis acrylamide. On peut plus particulièrement utiliser un copolymère réticulé acrylamide/chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium (20/80 en poids) sous forme de dispersion contenant 50 % en poids dudit copolymère dans de l'huile minérale. Cette dispersion est commercialisée sous le nom de "SALCARE® SC 92" par la Société ALLIED COLLOIDS. On peut également utiliser un homopolymère réticulé du chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium contenant environ 50 % en poids de l'homopolymère dans de l'huile minérale ou dans un ester liquide. Ces dispersions sont commercialisées sous les noms de "SALCARE® SC 95" et "SALCARE® SC 96" par la Société ALLIED COLLOIDS.

D'autres polymères cationiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des polyalkylèneimines, en particulier des polyéthylèneimines, des polymères contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, des polyuréylènes quaternaires et les dérivés de la chitine.

Parmi tous les polymères cationiques susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on préfère mettre en oeuvre les polymères des familles (1), (9), (10) (11) et (14) et encore plus préférentiellement les polymères de formules (W) et (U) suivantes :



25



La concentration en polymère cationique dans les compositions selon la présente invention peut varier de 0,01 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,05 à 5% et plus préférentiellement encore de 0,1 à 3%.

Les polymères amphotères utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi les polymères comportant des motifs K et M répartis statistiquement dans la chaîne polymère, où K désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et M désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques, ou bien K et M peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxybétaïnes ou de sulfobétaïnes; K et M peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné, ou bien K et M font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène α,β -dicarboxylique dont l'un des groupements carboxyliques a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.

Les polymères filmogènes amphotères répondant à la définition donnée ci-dessus plus particulièrement préférés sont choisis parmi les polymères suivants :

(1) Les polymères résultant de la copolymérisation d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique tel que plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide α -chloracrylique, et d'un monomère basique dérivé d'un composé vinylique substitué contenant au moins un atome basique tel que plus particulièrement les dialkylaminoalkylméthacrylate et acrylate, les dialkylaminoalkylméthacrylamide et acrylamide. De tels composés sont décrits dans le brevet américain n° 3 836 537. On peut également citer le copolymère acrylate de sodium / chlorure d'acrylamidopropyl trimethyl

ammonium vendu sous la dénomination POLYQUART KE 3033 par la Société HENKEL.

5 Le composé vinylique peut être également un sel de dialkyldiallylammonium tel que le chlorure de diéthylallylammonium. Les copolymères d'acide acrylique et de ce dernier monomère sont proposés sous les appellations MERQUAT 280, MERQUAT 295 et MERQUAT PLUS 3330 par la société CALGON.

(2) Les polymères comportant des motifs dérivant :

- a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les
10 méthacrylamides substitués sur l'azote par un radical alkyle,
- b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs, et
- c) d'au moins un comonomère basique tel que des esters à substituants amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides
15 acrylique et méthacrylique et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle avec le sulfate de diméthyle ou diéthyle.

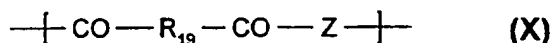
Les acrylamides ou méthacrylamides N-substitués plus particulièrement préférés selon l'invention sont les groupements dont les radicaux alkyle contiennent de 2 à 12 atomes de carbone et plus particulièrement le N-éthylacrylamide, le N-
20 tertio-butyl-acrylamide, le N-tertiooctyl-acrylamide, le N-octylacrylamide, le N-décylacrylamide, le N-dodécylacrylamide ainsi que les méthacrylamides correspondants.

Les comonomères acides sont choisis plus particulièrement parmi les acides acrylique, méthacrylique, crotonique, itaconique, maléique, fumarique ainsi que
25 les monoesters d'alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone des acides ou des anhydrides maléique ou fumarique.

Les comonomères basiques préférés sont des méthacrylates d'aminoéthyle, de butyl aminoéthyle, de N,N'-diméthylaminoéthyle, de N-tertio-butylaminoéthyle.

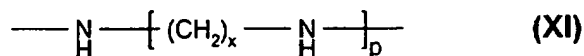
On utilise particulièrement les copolymères dont la dénomination CTFA (4ème
30 Ed., 1991) est Octylacrylamide/acrylates/butylaminoethylmethacrylate copolymer tels que les produits vendus sous la dénomination AMPHOMER ou LOVOCRYL 47 par la société NATIONAL STARCH.

(3) Les polyaminoamides réticulés et alcoylés partiellement ou totalement dérivant de polyaminoamides de formule générale :



dans laquelle R₁₉ représente un radical divalent dérivé d'un acide dicarboxylique saturé, d'un acide aliphatique mono ou dicarboxylique à double liaison éthylénique, d'un ester d'un alcool inférieur ayant 1 à 6 atomes de carbone de ces acides ou d'un radical dérivant de l'addition de l'un quelconque desdits acides avec une amine bis primaire ou bis secondaire, et Z désigne un radical d'une polyalkylène-polyamine bis-primaire, mono ou bis-secondaire et de préférence représente :

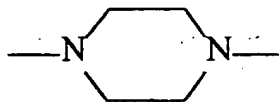
a) dans les proportions de 60 à 100 moles %, le radical



où x=2 et p=2 ou 3, ou bien x=3 et p=2

ce radical dérivant de la diéthylène triamine, de la triéthylène tétraamine ou de la dipropylène triamine;

b) dans les proportions de 0 à 40 moles % le radical (XI) ci-dessus, dans lequel x=2 et p=1 et qui dérive de l'éthylènediamine, ou le radical dérivant de la pipérazine :



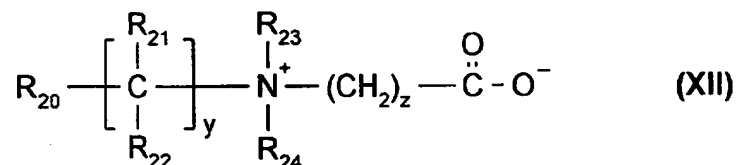
c) dans les proportions de 0 à 20 moles % le radical -NH-(CH₂)₆-NH- dérivant de l'hexaméthylènediamine, ces polyaminoamines étant réticulées par addition d'un agent réticulant bifonctionnel choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les dérivés bis insaturés, au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyaminoamide et alcoylés par action d'acide acrylique, d'acide chloracétique ou d'une alcane sultone ou de leurs sels.

Les acides carboxyliques saturés sont choisis de préférence parmi les acides ayant 6 à 10 atomes de carbone tels que l'acide adipique, triméthyl-2,2,4-adipique

et triméthyl-2,4,4-adipique, téréphtalique, les acides à double liaison éthylénique comme par exemple les acides acrylique, méthacrylique, itaconique.

Les alcanes sultones utilisées dans l'alcoylation sont de préférence la propane ou la butane sultone, les sels des agents d'alcoylation sont de préférence les sels de sodium ou de potassium.

(4) Les polymères comportant des motifs zwitterioniques de formule :

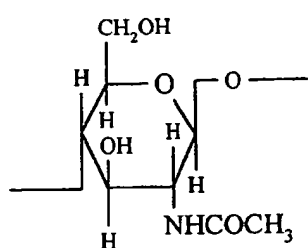


dans laquelle R_{20} désigne un groupement insaturé polymérisable tel qu'un groupement acrylate, méthacrylate, acrylamide ou méthacrylamide, y et z représentent un nombre entier de 1 à 3, R_{21} et R_{22} représentent un atome d'hydrogène, méthyle, éthyle ou propyle, R_{23} et R_{24} représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle de telle façon que la somme des atomes de carbone dans R_{23} et R_{24} ne dépasse pas 10.

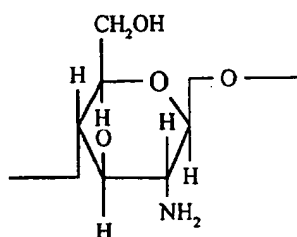
Les polymères comprenant de telles unités peuvent également comporter des motifs dérivés de monomères non zwitterioniques tels que l'acrylate ou le méthacrylate de diméthyl ou diéthylaminoéthyle ou des alkyle acrylates ou méthacrylates, des acrylamides ou méthacrylamides ou l'acétate de vinyle.

A titre d'exemple, on peut citer le copolymère de méthacrylate de méthyle / diméthyl-carboxyméthylammonio-éthylméthacrylate de méthyle tel que le produit vendu sous la dénomination DIAFORMER Z301 par la société SANDOZ.

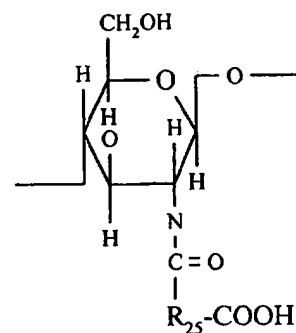
(5) les polymères dérivés du chitosane comportant des motifs monomères répondant aux formules (XIII), (XIV), (XV) suivantes :



(XIII)

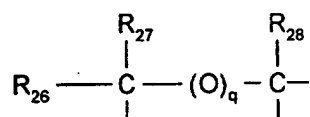


(XIV)



(XV)

le motif (XIII) étant présent dans des proportions comprises entre 0 et 30%, le motif (XIV) dans des proportions comprises entre 5 et 50% et le motif F dans des proportions comprises entre 30 et 90%, étant entendu que dans ce motif (XV), R₂₅ représente un radical de formule :

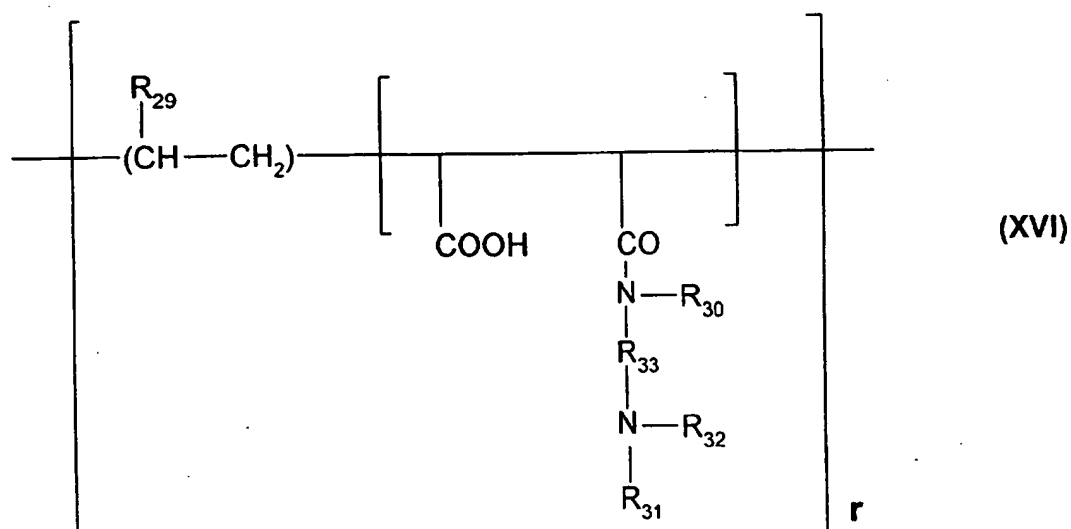


dans laquelle

- si $q=0$, R₂₆, R₂₇ et R₂₈, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un reste méthyle, hydroxyle, acétoxy ou amino, un reste monoalcoylamine ou un reste dialcoylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, alcoylthio, sulfonique, un reste alcoylthio dont le groupe alcoyle porte un reste amino, l'un au moins des radicaux R₂₆, R₂₇ et R₂₈ étant dans ce cas un atome d'hydrogène ;
- ou si $q=1$, R₂₆, R₂₇ et R₂₈ représentent chacun un atome d'hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides.

(6) Les polymères dérivés de la N-carboxyalkylation du chitosane comme le N-carboxyméthyl chitosane ou le N-carboxybutyl chitosane vendu sous la dénomination "EVALSAN" par la société JAN DEKKER.

- (7) Les polymères répondant à la formule générale (XI) tels que ceux décrits par exemple dans le brevet français 1 400 366 :



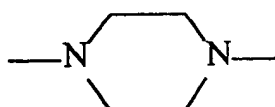
dans laquelle R_{29} représente un atome d'hydrogène, un radical CH_3O , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, phényle, R_{30} désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle, R_{31} désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle, R_{32} désigne un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle ou un radical répondant à la formule : $-R_{33}-\text{N}(\text{R}_{31})_2$, R_{33} représentant un groupement $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, R_{31} ayant les significations mentionnées ci-dessus, ainsi que les homologues supérieurs de ces radicaux et contenant jusqu'à 6 atomes de carbone.

(8) Des polymères amphotères du type -D-X-D-X- choisis parmi:

a) les polymères obtenus par action de l'acide chloracétique ou le chloracétate de sodium sur les composés comportant au moins un motif de formule :



où D désigne un radical



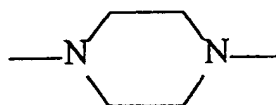
et X désigne le symbole E ou E', E ou E' identiques ou différents désignent un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale non substituée ou

substituée par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupements éther, thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, alkylamine, 5 alkénylamine, des groupements hydroxyle, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthane ;

b) les polymères de formule :



où D désigne un radical



10

et X désigne le symbole E ou E' et au moins une fois E'; E ayant la signification indiquée ci-dessus et E' est un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, substitué ou non par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et comportant 15 un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonctions carboxyle ou une ou plusieurs fonctions hydroxyle et bétainisées par réaction avec l'acide chloracétique ou du chloracétate de soude.

20 (9) Les copolymères alkyl(C₁-C₅)vinyléther / anhydride maléique modifié partiellement par semiamidification avec une N,N-dialkylaminoalkylamine telle que la N,N-diméthylaminopropylamine ou par semiestérification avec une N,N-dialcanolamine. Ces copolymères peuvent également comporter d'autres comonomères vinyliques tels que le vinylcaprolactame.

25

Les polymères amphotères particulièrement préférés selon l'invention sont ceux de la famille (1).

Selon l'invention, le ou les polymères amphotères peuvent représenter de 0,01 % à 10 % en poids, de préférence de 0,05 % à 5 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,1 % à 3 % en poids, du poids total de la composition.

- 5 Les compositions de l'invention comprennent de préférence un ou plusieurs tensioactifs.

Le ou les tensioactifs peuvent être indifféremment choisis, seuls ou en mélanges, au sein des tensioactifs anioniques, amphotères, non ioniques, zwitterioniques et cationiques.

10

Les tensioactifs convenant à la mise en oeuvre de la présente invention sont notamment les suivants :

(i) Tensioactif(s) anionique(s) :

15

A titre d'exemple de tensio-actifs anioniques utilisables, seuls ou mélanges, dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment (liste non limitative) les sels (en particulier sels alcalins, notamment de sodium, sels d'ammonium, sels d'amines, sels d'aminoalcools ou sels de magnésium) des composés suivants :

20

les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, alkylamidoéthersulfates, alkylarylpolyéthersulfates, monoglycérides sulfates ; les alkylsulfonates, alkylphosphates, alkylamidesulfonates, alkylarylsulfonates, α -oléfine-sulfonates, paraffine-sulfonates ; les alkyl(C₆-C₂₄) sulfosuccinates, les alkyl(C₆-C₂₄) éthersulfosuccinates, les alkyl(C₆-C₂₄) amidesulfosuccinates ; les alkyl(C₆-C₂₄)

25

sulfoacétates ; les acyl(C₆-C₂₄) sarcosinates et les acyl(C₆-C₂₄) glutamates. On peut également utiliser les esters d'alkyl(C₆-C₂₄)polyglycosides carboxyliques tels que les alkylglucoside citrates, les alkylpolyglycoside tartrate et les alkylpolyglycoside sulfosuccinates., les alkylsulfosuccinamates ; les acyliséthionates et les N-acyltaurates, le radical alkyle ou acyle de tous ces

30

différents composés comportant de préférence de 12 à 20 atomes de carbone, et le radical aryl désignant de préférence un groupement phényle ou benzyle. Parmi les tensioactifs anioniques encore utilisables, on peut également citer les sels d'acides gras tels que les sels des acides oléique, ricinoléique, palmitique,

- stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée ; les acyl-lactylates dont le radical acyle comporte 8 à 20 atomes de carbone. On peut également utiliser les acides d'alkyl D galactoside uroniques et leurs sels, les acides alkyl (C_6-C_{24}) éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C_6-C_{24}) aryl éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C_6-C_{24}) amido éther carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements oxyde d'alkylène en particulier d'éthylène, et leurs mélanges.
- 10 Les tensioactifs anioniques comportant un groupement carboxylique sont particulièrement préférés.

(ii) Tensioactif(s) non ionique(s) :

- 15 Les agents tensioactifs non-ioniques sont, eux aussi, des composés bien connus en soi (voir notamment à cet égard "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178) et leur nature ne revet pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère critique. Ainsi, ils peuvent être notamment choisis parmi (liste non limitative) les alcools, les
- 20 alpha-diols, les alkylphénols ou les acides gras polyéthoxylés, polypropoxylés, ayant une chaîne grasse comportant par exemple 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50. On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur
- 25 des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les amines grasses polyéthoxylées ayant de préférence 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sorbitan oxyéthylénés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ;
- 30 les esters d'acides gras du sucrose, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol, les alkylpolyglycosides, les dérivés de N-alkyl glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl ($C_{10}-C_{14}$) amines ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholine. On notera que les alkylpolyglycosides constituent

des tensio-actifs non-ioniques rentrant particulièrement bien dans le cadre de la présente invention.

(iii) Tensioactif(s) amphotère(s) ou zwitterionique(s) :

5

Les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques, dont la nature ne revet pas dans le cadre de la présente invention de caractère critique, peuvent être notamment (liste non limitative) des dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques, dans lesquels le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou
10 ramifiée comportant 8 à 18 atomes de carbone et contenant au moins un groupe anionique hydrosolubilisant (par exemple carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate) ; on peut citer encore les alkyl (C₈-C₂₀) bétaines, les sulfobétaines, les alkyl (C₈-C₂₀) amidoalkyl (C₁-C₆) bétaines ou les alkyl (C₈-C₂₀) amidoalkyl (C₁-C₆) sulfobétaines.

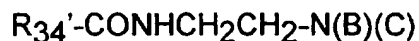
15

Parmi les dérivés d'amines, on peut citer les produits vendus sous la dénomination MIRANOL, tels que décrits dans les brevets US-2 528 378 et US-2 781 354 et classés dans le dictionnaire CTFA, 3ème édition, 1982, sous les dénominations Amphocarboxyglycinates et Amphocarboxypropionates de
20 structures respectives :



dans laquelle : R₃₄ désigne un radical alkyle d'un acide R₃₄-COOH présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un radical heptyle, nonyle ou undécyle, R₃₅ désigne un groupement bêta-hydroxyéthyle et R₃₆ un groupement carboxyméthyle ;

25 et



dans laquelle :

B représente -CH₂CH₂OX', C représente -(CH₂)_z -Y', avec z = 1 ou 2,

X' désigne le groupement -CH₂CH₂-COOH ou un atome d'hydrogène

30 Y' désigne -COOH ou le radical -CH₂ - CHOH - SO₃H

R₃₄' désigne un radical alkyle d'un acide R₃₇ -COOH présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un radical alkyle, notamment en C₇, C₉, C₁₁ ou C₁₃, un radical alkyle en C₁₇ et sa forme iso, un radical C₁₇ insaturé.

- 5 Ces composés sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5ème édition, 1993, sous les dénominations Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Caprylamphodiacetate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Caprylamphodipropionate, Disodium Capryloamphodipropionate, Lauroamphodipropionic acid, Cocoamphodipropionic acid.

10 A titre d'exemple on peut citer le cocoamphodiacetate commercialisé sous la dénomination commerciale MIRANOL® C2M concentré par la société RHODIA CHIMIE.

15 (iv) Tensioactifs cationiques :

Parmi les tensioactifs cationiques on peut citer en particulier (liste non limitative) : les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées ; les sels d'ammonium quaternaire tels que les chlorures ou les
20 bromures de tétraalkylammonium, d'alkylamidoalkyltrialkylammonium, de trialcylbenzylammonium, de trialcylhydroxyalkyl-ammonium ou d'alkylpyridinium; les dérivés d'imidazoline ; ou les oxydes d'amines à caractère cationique.

Les quantités d'agents tensioactifs présents dans la composition prête à l'emploi
25 selon l'invention peuvent varier de 0,01 à 40% et de préférence de 0,1 à 30% du poids total de la composition.

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir d'autres agents d'ajustement de la rhéologie tels que les épaississants celluloseux
30 (hydroxyéthylcellulose, hydroxypropylcellulose, carboxyméthylcellulose..), la gomme de guar et ses dérivés(hydroxypropylguar..), les gommes d'origine microbienne (gomme de xanthane, gomme de scléroglycane..), les épaississants synthétiques tels que les homopolymères réticulés d'acide acrylique ou d'acide

acrylamidopropanesulfonique et les polymères associatifs ioniques ou non ioniques tels que les polymères commercialisés sous les appellations PEMULEN TR1 ou TR2 par la société GOODRICH, SALCARE SC90 par la société ALLIED COLLOIDS, ACULYN 22, 28, 33, 44, ou 46 par la société ROHM & HAAS et
5 ELFACOS T210 et T212 par la société AKZO.

Ces épaississants d'appoint peuvent représenter de 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition.

10 Le milieu de la composition approprié pour la teinture, est de préférence un milieu aqueux constitué par de l'eau et peut avantageusement contenir des solvants organiques acceptables sur le plan cosmétique, dont plus particulièrement, des alcools tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzylique, et l'alcool phényléthylique, ou des glycols ou éthers de glycol tels que, par exemple,
15 les éthers monométhylrique, monoéthylrique et monobutylique d'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol, dans des concentrations comprises entre environ 0,5 et 20%
20 et, de préférence, entre environ 2 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition A peut encore contenir une quantité efficace d'autres agents, par ailleurs antérieurement connus en coloration d'oxydation, tels que divers
25 adjuvants usuels comme des séquestrants tel que l'EDTA et l'acide étidronique, des filtres UV, des cires, des silicones volatils ou non, cycliques ou linéaires ou ramifiées, organomodifiées (notamment par des groupements amines) ou non, des conservateurs, des céramides, des pseudocéramides, des huiles végétales, minérales ou de synthèse, les vitamines ou provitamines comme le panthénol,
30 des opacifiants, etc....

Ladite composition peut également contenir des agents réducteurs ou antioxydants. Ceux-ci peuvent être choisis en particulier parmi le sulfite de

sodium, l'acide thioglycolique, l'acide thiolactique, le bisulfite de sodium, l'acide déhydroascorbique, l'hydroquinone, la 2-méthyl-hydroquinone, la ter-butyl-hydroquinone et l'acide homogentisique, et ils sont alors généralement présents dans des quantités allant d'environ 0,05 à 1,5% en poids par rapport au poids total de la composition.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

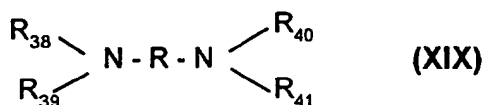
Dans la composition prête à l'emploi ou dans la composition B, l'agent oxydant est choisi de préférence parmi le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et les persulfates. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène est particulièrement préférée. Cet agent oxydant est avantageusement constitué par une solution d'eau oxygénée dont le titre peut varier, plus particulièrement, d'environ 1 à 40 volumes, et encore plus préférentiellement d'environ 5 à 40.

On peut également utiliser à titre d'agent oxydant une ou plusieurs enzymes d'oxydoréduction telles que les laccases, les peroxydases et les oxydoréductases à 2 électrons (telles que l'uricase), le cas échéant en présence de leur donneur ou cofacteur respectif.

Le pH de la composition prête à l'emploi et appliquée sur les fibres kératiniques [composition résultant du mélange de la composition tinctoriale A et de la composition oxydante B], est généralement compris entre les valeurs 4 et 11. Il est de préférence compris entre 6 et 10, et peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants bien connus de l'état de la technique en teinture des fibres kératiniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et

triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxyalkylamines et les éthylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (XIX) suivante :



5

dans laquelle R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₃₈, R₃₉, R₄₀ et R₄₁, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

10

Les agents acidifiants sont classiquement, à titre d'exemple, des acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, des acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, ou des acides sulfoniques.

15

Le procédé de teinture selon l'invention consiste, de préférence, à appliquer la composition prête à l'emploi, réalisée extemporanément au moment de l'emploi à partir des compositions A et B décrites ci-avant, sur les fibres kératiniques sèches ou humides, et à la laisser agir pendant un temps de pause variant, de préférence, de 1 à 60 minutes environ, et plus préférentiellement de 10 à 45 minutes environ, à rincer les fibres, puis éventuellement à les laver au shampoing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher.

20

Une variante de ce procédé consiste à prendre une composition A' comprenant au moins un colorant d'oxydation mais sans aminoplaste-éther, une composition A'' contenant au moins un aminoplaste-éther, et à mélanger au moment de l'emploi ces compositions A', A'' avec la composition B, puis à appliquer et laisser agir le mélange obtenu comme précédemment.

25

30

Selon lesdits procédés, les compositions A, A' et/ou B peuvent contenir en outre au moins un polymère cationique ou amphotère et au moins un tensio-actif.

Un exemple concret illustrant l'invention est indiqué ci-après, sans pour autant présenter un caractère limitatif.

5 **EXEMPLE :**

On a préparé les compositions suivantes :

(quantités exprimées en grammes)

Composition oxydante :

	Alcool gras.....	2,3
10	Alcool gras oxyéthyléné.....	0,6
	Amide grasse.....	0,9
	Glycérine.....	0,5
	Peroxyde d'hydrogène.....	7,5
	parfum.....	qs
15	Eau déminéralisée....qsp.....	100

Composition colorante :

alcools gras oxyéthylénés.....	32,5
Acide oléique	2
Alcool oléique.....	1,8
Amide gras.....	4
Glycérine.....	3
Polymère cationique de formule (W) en solution à 60% dans l'eau.....	2
Merquat 280.....	2
Agent séquestrant.....	qs
Réducteur.....	qs
Ammoniaque (20% NH ₃).....	8
Paraphénylènediamine.....	0,324
2-méthyl 4-amino phénol	0,369
PURE-THIX-HH vendu par SUD CHEMIE	

(INCI=POLYETHER-1)	0,3 MA*
Eau.....qsp.....	100

MA* = Matière Active

- La composition colorante a été mélangée, au moment de l'emploi, dans un bol en plastique et pendant 2 minutes, à la composition oxydante donnée ci-dessus, à
- 5 raison de 1 partie de composition colorante pour 1,5 parties de composition oxydante.

On a appliqué le mélange obtenu sur des mèches de cheveux naturels à 90% de blancs et on a laissé poser 30 minutes.

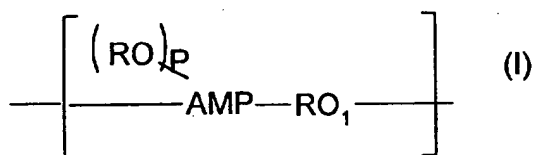
- On a ensuite rincé les mèches à l'eau, on les a lavées au shampooing standard, à
- 10 nouveau rincées à l'eau, puis séchées et démêlées.

Les cheveux ont été teints dans une nuance pourpre-rouge puissante.

REVENDICATIONS

1. Composition de teinture d'oxydation pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines telles que les cheveux comprenant dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un polymère épaississant à squelette aminoplaste-éther.

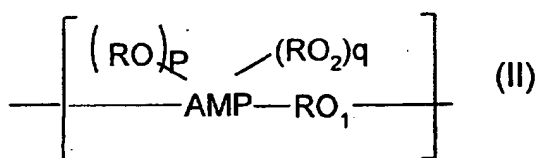
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le ou les polymères aminoplaste-éther sont choisis parmi ceux contenant au moins un motif de structure (I) suivante :



dans laquelle :

- AMP est un résidu aminoplaste avec unités alkylènes,
- R désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyl C₁C₄ ou un radical acyle C₁C₄,
- RO₁ est un résidu alkylèneoxy divalent,
- p désigne un nombre entier positif,
- le ou les groupements OR étant liés aux unités alkylènes du résidu AMP.

3. Composition selon les revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait que le ou les polymères à squelette aminoplaste-éther sont choisis parmi ceux contenant au moins un motif de structure (II) suivante :

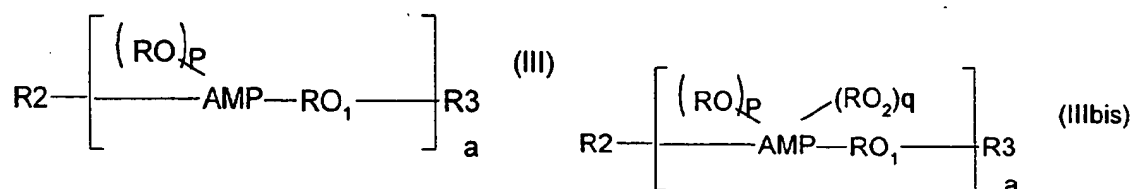


dans laquelle :

- AMP, R, RO₁ et p ont la même signification que dans la revendication 2,
- RO₂ est un groupe hydrophobe différent de RO lié à AMP via un hétéroatome et comprenant au moins deux atomes de carbone, et,
- q est un nombre entier positif.

5

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que le ou les polymères aminoplaste-éther sont choisis parmi les polymères de structure (III) ou (IIIbis) suivantes :



10 dans lesquelles :

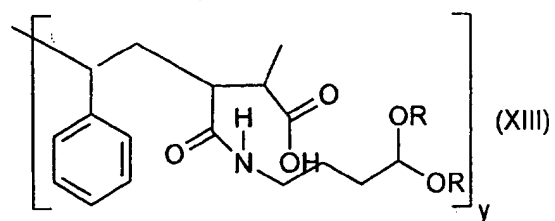
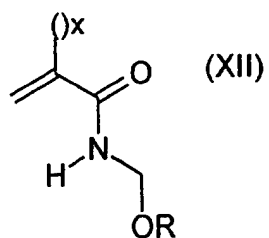
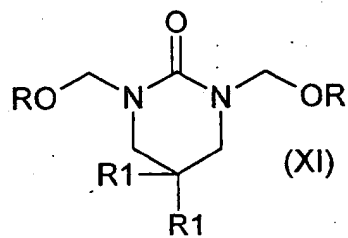
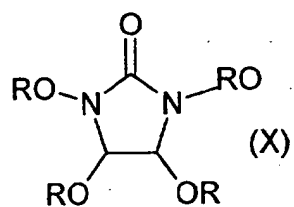
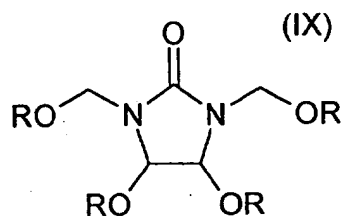
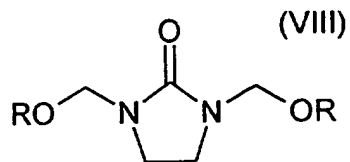
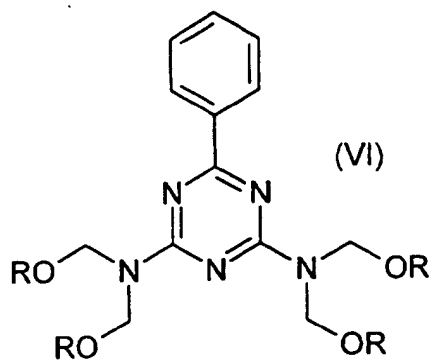
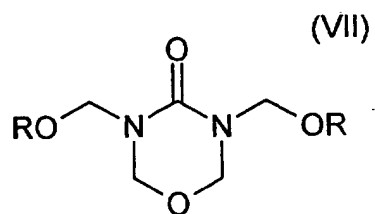
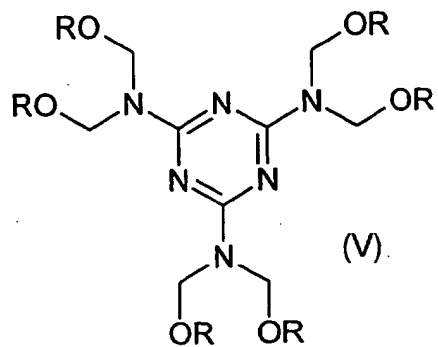
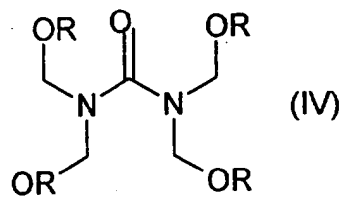
AMP, R, RO₁, RO₂, p et q ont la même signification que dans les revendications 2 et 3,

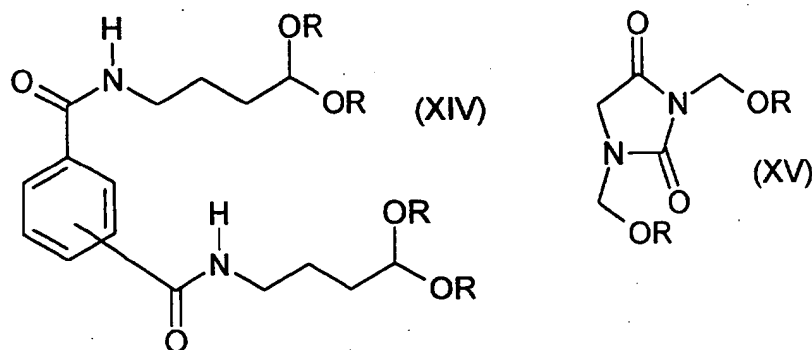
R2 ou R3, identiques ou différents représentent un groupe terminal pouvant désigner un atome d'hydrogène, un groupement RO₁H, un groupement RO₂H,

15 un groupement AMP(OR)_p ou tout groupement monofonctionnel tel que alkyle, cycloalkyle, aryle, aralkyle, alkylaryle, alkyloxyalkyle, aryloxyalkyle, cycloalkoxyalkyle,

a étant un nombre plus grand que 1 et de préférence plus grand que 2.

20 5. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisée par le fait que les résidus aminoplastes porteurs de leurs groupements OR sont choisis parmi ceux de structures (IV) à (XV) suivantes :





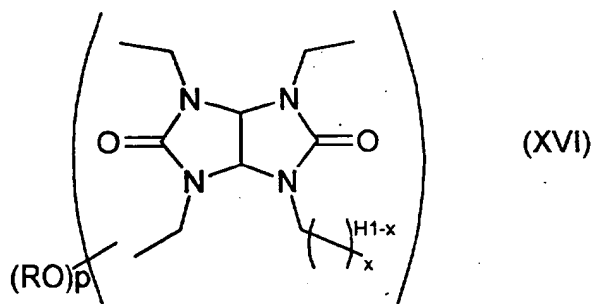
R ayant la même signification que dans la revendication 2,

R1 désigne alkyle C₁C₄,

y est un nombre au moins égal à 2,

5 x désigne 0 ou 1.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisée par le fait que les résidus aminoplastes porteurs de leurs groupements OR sont choisis parmi ceux de structure (XVI) suivante :



10

dans laquelle R, p, et x ont les mêmes significations que dans les revendications 2 et 5.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 6, caractérisée par le fait que les résidus alkylèneoxy sont ceux correspondants aux diols de formule générale (XVII) suivante :

15

HO-(ZO)y-(Z1(Z2O)w)t-(Z'O)y'-Z3OH (XVII),

y et y' étant des nombres allant de 0 à 1000,

t et w étant des nombres allant de 0 à 10,

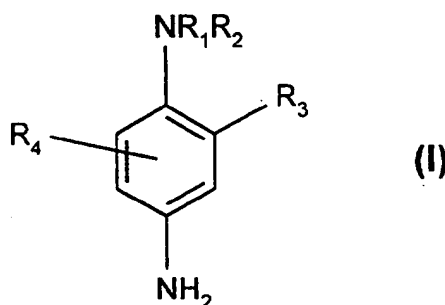
- Z, Z', Z2 et Z3 sont des radicaux alkylène en C₂C₄ et de préférence des radicaux -CH₂-CH(Z₄)- et -CH₂-CH(Z₄)-CH₂-,
Z1 étant un radical linéaire ou cyclique, ramifié ou non, aromatique ou non, comportant ou non un ou plusieurs hétéroatomes et possédant de 1 à 40 atomes
5 de carbone,
Z4 désignant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁C₄ ou un radical acyle en C₁C₃ étant entendu qu'au moins un des radicaux Z4 des radicaux Z, Z', Z2 et Z3 est différent de acyle.
- 10 8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que le radical Z4 désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.
9. Composition selon les revendications 7 et 8, caractérisée par le fait que t=0 et que Z, Z' et Z3 désignent -CH₂CH₂-, l'un au moins de y ou y' étant différent
15 de 0.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les polymères à squelette aminoplaste-éther sont choisis parmi les produits suivants :
- 20 PEG-180/Octoxynol-40/TMMG Copolymer,
PEG-180/Laureth-50/TMMG Copolymer,
Polyether-1.
11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée
25 par le fait que les polymères à squelette aminoplaste-éther sont utilisés en une quantité pouvant varier de 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition.
12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que les polymères à squelette aminoplaste-éther sont utilisés en une quantité pouvant
30 varier de 0,1 à 5% en poids du poids total de la composition.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le colorant d'oxydation est choisi parmi les bases d'oxydation et/ou les coupleurs.

5 14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins une base d'oxydation.

15. Composition selon les revendications 13 ou 14, caractérisée par le fait que les bases d'oxydation sont choisies parmi les ortho- ou para- phénylènediamines, les bases doubles, les ortho- ou para- aminophénols, et les bases hétérocycliques, ainsi que les sels d'addition de ces composés avec un acide.

16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que les para-phénylènediamines sont choisies parmi les composés de structure (I) suivante :



15

dans laquelle :

R_1 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4), alkyle en C_1-C_4 substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;

20

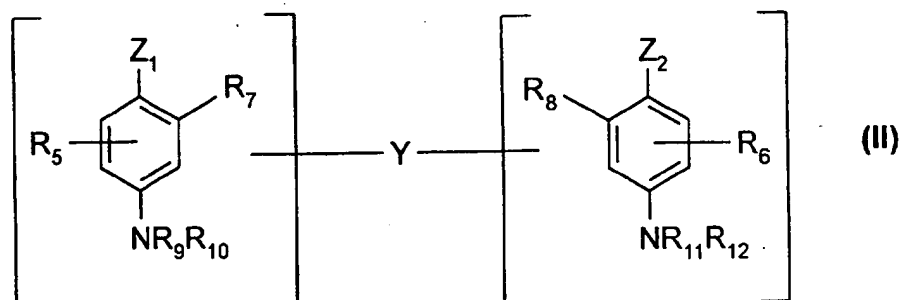
R_2 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4) ou alkyle en C_1-C_4 substitué par un groupement azoté ;

25

R_3 représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, un radical alkyle en C_1-C_4 , sulfo, carboxy, monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou hydroxyalcoxy en C_1-C_4 , acétylaminoalcoxy en C_1-C_4 , mésylaminoalcoxy en C_1-C_4 ou carbamoylaminoalcoxy en C_1-C_4 ,

R_4 représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 .

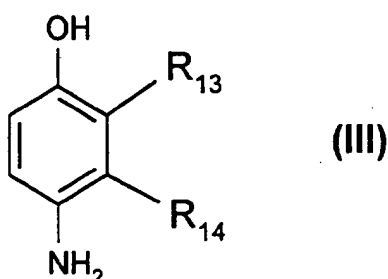
17. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que les bases
5 doubles sont choisies parmi les composés de structure (II) suivante :



dans laquelle :

- Z_1 et Z_2 , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou $-NH_2$
10 pouvant être substitué par un radical alkyle en C_1-C_4 ou par un bras de liaison Y ;
- le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes
de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou
plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que
des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un
15 ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C_1-C_6 ;
- R_5 et R_6 représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en
 C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , aminoalkyle en
 C_1-C_4 ou un bras de liaison Y ;
- R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} et R_{12} , identiques ou différents, représentent un atome
20 d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en C_1-C_4 ;
étant entendu que les composés de formule (II) ne comportent qu'un seul bras
de liaison Y par molécule.

18. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que les
25 paraaminophénols sont choisis parmi les composés de structure (III) suivante :



dans laquelle :

R_{13} représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le fluor, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4) ou aminoalkyle en C_1-C_4 , ou hydroxyalkyl(C_1-C_4)aminoalkyle en C_1-C_4 .

R_{14} représente un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène tel que le fluor, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , aminoalkyle en C_1-C_4 , cyanoalkyle en C_1-C_4 ou alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4), étant entendu qu'au moins un des radicaux R_{13} ou R_{14} représente un atome d'hydrogène.

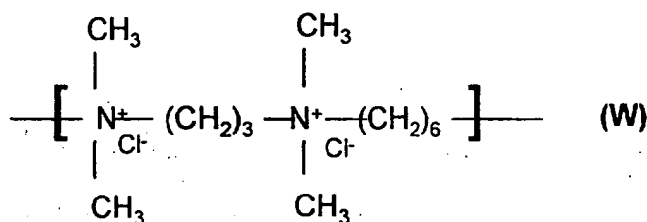
19. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que les bases hétérocycliques sont choisies parmi les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques dont les pyrazolopyrimidines, les dérivés pyrazoliques.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications 13 à 19, caractérisée par le fait que les bases d'oxydation sont présentes dans des concentrations allant de 0,0005 à 12% en poids par rapport au poids total de la composition.

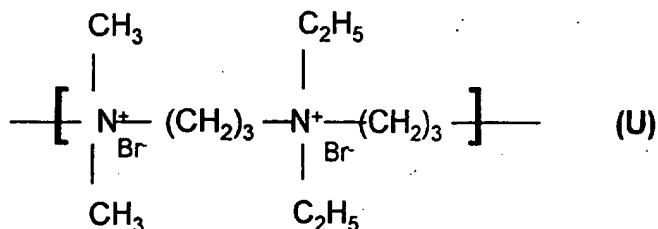
21. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que les coupleurs sont choisis parmi les métaphénylènediamines, les métaaminophénols, les métadiphénols, les coupleurs hétérocycliques, et les sels d'addition de ces composés avec un acide.

22. Composition selon l'une quelconque des revendications 13 ou 21, caractérisée par le fait que les coupleurs sont présents dans des concentrations allant de 0,0001 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

23. Composition selon l'une quelconque des revendications 13 à 22, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide des colorants d'oxydation sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.
- 5
24. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des colorants directs.
25. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un polymère cationique ou amphotère.
- 10
26. Composition selon la revendication 25, caractérisée par le fait que le polymère cationique est un polymère de polyammonium quaternaire constitué de motifs récurrents répondant à la formule (W) suivante :
- 15



- 20 27. Composition selon la revendication 25, caractérisée par le fait que le polymère cationique est un polymère de polyammonium quaternaire constitué de motifs récurrents répondant à la formule (U) suivante :



28. Composition selon la revendication 25, caractérisée par le fait que le polymère amphotère est un copolymère comprenant au moins comme monomères de l'acide acrylique et un sel de diméthyldiallylammonium.
- 5 29. Composition selon l'une quelconque des revendications 25 à 28, caractérisée par le fait que le ou les polymères cationiques ou amphotères représentent de 0,01 % à 10 %, de préférence de 0,05 % à 5 %, et encore plus préférentiellement de 0,1 % à 3 % en poids, du poids total de la composition.
- 10 30. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un tensioactif choisi parmi les tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères.
- 15 31. Composition selon la revendication 30, caractérisée par le fait que les tensioactifs représentent 0,01 à 40% et de préférence de 0,1 à 30% en poids, du poids total de la composition.
- 20 32. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un agent épaississant additionnel.
- 25 33. Composition selon la revendication 32, caractérisée par le fait que l'agent épaississant additionnel est un dérivé de cellulose, un dérivé de guar, une gomme d'origine microbienne, un épaississant synthétique.
- 30 34. Composition selon les revendications 32 ou 33, caractérisée par le fait que le ou les agents épaississants additionnels représentent 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition.
35. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un agent réducteur, dans des quantités allant de 0,05 à 3% en poids par rapport au poids total de la composition.

36. Composition prête à l'emploi selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre un agent oxydant.
- 5 37. Composition selon la revendication 36, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les persels, les enzymes d'oxydoréduction avec éventuellement leur donneur ou cofacteur respectif.
- 10 38. Composition selon la revendication 37, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène.
39. Composition selon la revendication 38, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est une solution d'eau oxygénée dont le titre varie de 1 à 40 volumes.
- 15 40. Composition selon la revendication 36, caractérisée par le fait qu'elle possède un pH allant de 4 à 11.
41. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres
- 20 kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur les fibres au moins une composition A contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, la couleur étant révélée à pH alcalin, neutre ou acide à l'aide d'une composition B contenant au moins un agent oxydant, qui est mélangée juste au moment de l'emploi à la
- 25 composition A ou qui est appliquée séquentiellement sans rinçage intermédiaire, au moins un polymère à squelette aminoplaste-éther défini selon les revendications 1 à 12 étant présent dans la composition A ou dans la composition B ou dans chacune des compositions A et B.
- 30 42. Procédé selon la revendication 41, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur les fibres kératiniques sèches ou humides, la composition prête à l'emploi, réalisée extemporanément au moment de l'emploi à partir des compositions (A) et (B) décrites ci-avant, à la laisser agir pendant un temps de

pause variant de 1 à 60 minutes environ, et de préférence de 10 à 45 minutes, à rincer les fibres, puis éventuellement à les laver au shampooing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher.

- 5 43. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur les fibres kératiniques sèches ou humides, la composition prête à l'emploi, réalisée extemporanément au moment de l'emploi à partir d'une composition A' comprenant au moins un colorant d'oxydation, mais sans polymère à squelette aminoplaste-éther défini aux revendications 1-12, une autre composition A" contenant au moins un polymère à squelette aminoplaste-éther défini selon les revendications 1 à 12, et une composition oxydante B, à la laisser agir pendant un temps de pause variant de 1 à 60 minutes environ, et de préférence de 10 à 45 minutes, à rincer les fibres, puis éventuellement à les laver au shampooing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher.
- 10
- 15

44. Procédé selon l'une quelconque des revendications 41 à 42, caractérisé par le fait que la composition A et/ou la composition B renferment en outre au moins un polymère cationique ou amphotère et au moins un tensioactif.

20

45. Procédé selon la revendication 43, caractérisé par le fait que la composition A' et/ou la composition B renferment en outre au moins un polymère cationique ou amphotère et au moins un tensioactif.

- 25 46. Dispositif à 2 compartiments ou « Kit » pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'un compartiment renferme une composition A1 contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, et qu'un autre compartiment renferme une composition B1 contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, un agent oxydant, au moins un polymère à squelette aminoplaste-éther défini selon les revendications 1-12 étant présent dans la composition A1 ou la composition B1, ou dans chacune des compositions A1 et B1.
- 30

47. Dispositif à 3 compartiments pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'un premier compartiment renferme une composition A2 contenant,
- 5 dans un milieu approprié pour la teinture, soit au moins un colorant d'oxydation, un deuxième compartiment renferme une composition B2 contenant, dans un milieu approprié pour la teinture au moins un agent oxydant, et un troisième compartiment renferme une composition C contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un polymère à squelette aminoplaste-éther défini aux
- 10 revendications 1-12, la composition A2 et/ou la composition B2 pouvant également contenir un polymère à squelette aminoplaste-éther défini aux revendications 1-12.

**N° d'enregistrement
national**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 580235
FR 9915483

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	EP 0 891 765 A (BRISTOL-MYERS SQUIBB) 20 janvier 1999 (1999-01-20) * page 6, ligne 56 - page 7, ligne 9; revendication 1; exemple 4 *	1	A61K7/13
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
11 octobre 2000		Glikman, J-F	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

PATENT COOPERATION TREATY

cc. SET

From the INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

To:

UNILEVER PLC
Patent Department
Attn. Tansley, Sally E.
Colworth House
Sharnbrook
Bedford, Bedfordshire MK44 1LQ
UNITED KINGDOM

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF
THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
OR THE DECLARATION

RECEIVED
PATENT DEPARTMENT

2 JUN 2003

COLWORTH

(PCT Rule 44.1)

Date of mailing
(day/month/year)

03/06/2003

Applicant's or agent's file reference

J6757(C)/sje

ACTION DUE BY

FOR FURTHER ACTION

See paragraphs 1 and 4 below

International application No.

PCT/EP 03/02002

3. Aug 03

International filing date
(day/month/year)

26/02/2003

Applicant

UNILEVER PLC

Amend claims?

1. ☒ The applicant is hereby notified that the International Search Report has been established and is transmitted herewith.

Filing of amendments and statement under Article 19:

The applicant is entitled, if he so wishes, to amend the claims of the International Application (see Rule 46):

When? The time limit for filing such amendments is normally 2 months from the date of transmittal of the International Search Report; however, for more details, see the notes on the accompanying sheet.

Where? Directly to the International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

For more detailed instructions, see the notes on the accompanying sheet.

2. ☐ The applicant is hereby notified that no International Search Report will be established and that the declaration under Article 17(2)(a) to that effect is transmitted herewith.

3. ☐ **With regard to the protest** against payment of (an) additional fee(s) under Rule 40.2, the applicant is notified that:

☐ the protest together with the decision thereon has been transmitted to the International Bureau together with the applicant's request to forward the texts of both the protest and the decision thereon to the designated Offices.

☐ no decision has been made yet on the protest; the applicant will be notified as soon as a decision is made.

4. **Further action(s):** The applicant is reminded of the following:

Shortly after **18 months** from the priority date, the international application will be published by the International Bureau. If the applicant wishes to avoid or postpone publication, a notice of withdrawal of the international application, or of the priority claim, must reach the International Bureau as provided in Rules 90bis.1 and 90bis.3, respectively, before the completion of the technical preparations for international publication.

Within **19 months** from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed if the applicant wishes to postpone the entry into the national phase until 30 months from the priority date (in some Offices even later).

Within **20 months** from the priority date, the applicant must perform the prescribed acts for entry into the national phase before all designated Offices which have not been elected in the demand or in a later election within 19 months from the priority date or could not be elected because they are not bound by Chapter II.

Name and mailing address of the International Searching Authority



European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Eva Boháčová

THIS PAGE BLANK (USPTO)

These Notes are intended to give the basic instructions concerning the filing of amendments under article 19. The Notes are based on the requirements of the Patent Cooperation Treaty, the Regulations and the Administrative Instructions under that Treaty. In case of discrepancy between these Notes and those requirements, the latter are applicable. For more detailed information, see also the PCT Applicant's Guide, a publication of WIPO.

In these Notes, "Article", "Rule", and "Section" refer to the provisions of the PCT, the PCT Regulations and the PCT Administrative Instructions respectively.

INSTRUCTIONS CONCERNING AMENDMENTS UNDER ARTICLE 19

The applicant has, after having received the international search report, one opportunity to amend the claims of the international application. It should however be emphasized that, since all parts of the international application (claims, description and drawings) may be amended during the international preliminary examination procedure, there is usually no need to file amendments of the claims under Article 19 except where, e.g. the applicant wants the latter to be published for the purposes of provisional protection or has another reason for amending the claims before international publication. Furthermore, it should be emphasized that provisional protection is available in some States only.

What parts of the international application may be amended?

Under Article 19, only the claims may be amended.

During the international phase, the claims may also be amended (or further amended) under Article 34 before the International Preliminary Examining Authority. The description and drawings may only be amended under Article 34 before the International Examining Authority.

Upon entry into the national phase, all parts of the international application may be amended under Article 28 or, where applicable, Article 41.

When?

Within 2 months from the date of transmittal of the international search report or 16 months from the priority date, whichever time limit expires later. It should be noted, however, that the amendments will be considered as having been received on time if they are received by the International Bureau after the expiration of the applicable time limit but before the completion of the technical preparations for international publication (Rule 46.1).

Where not to file the amendments?

The amendments may only be filed with the International Bureau and not with the receiving Office or the International Searching Authority (Rule 46.2).

Where a demand for international preliminary examination has been filed, see below.

How?

Either by cancelling one or more entire claims, by adding one or more new claims or by amending the text of one or more of the claims as filed.

A replacement sheet must be submitted for each sheet of the claims which, on account of an amendment or amendments, differs from the sheet originally filed.

All the claims appearing on a replacement sheet must be numbered in Arabic numerals. Where a claim is cancelled, no renumbering of the other claims is required. In all cases where claims are renumbered, they must be renumbered consecutively (Administrative Instructions, Section 205(b)).

The amendments must be made in the language in which the international application is to be published.

What documents must/may accompany the amendments?

Letter (Section 205(b)):

The amendments must be submitted with a letter.

The letter will not be published with the international application and the amended claims. It should not be confused with the "Statement under Article 19(1)" (see below, under "Statement under Article 19(1)").

The letter must be in English or French, at the choice of the applicant. However, if the language of the international application is English, the letter must be in English; if the language of the international application is French, the letter must be in French.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

The letter must indicate the differences between the claims as filed and the claims as amended. It must, in particular, indicate, in connection with each claim appearing in the international application (it being understood that identical indications concerning several claims may be grouped), whether

- (i) the claim is unchanged;
- (ii) the claim is cancelled;
- (iii) the claim is new;
- (iv) the claim replaces one or more claims as filed;
- (v) the claim is the result of the division of a claim as filed.

The following examples illustrate the manner in which amendments must be explained in the accompanying letter:

1. [Where originally there were 48 claims and after amendment of some claims there are 51]:
"Claims 1 to 29, 31, 32, 34, 35, 37 to 48 replaced by amended claims bearing the same numbers; claims 30, 33 and 36 unchanged; new claims 49 to 51 added."
2. [Where originally there were 15 claims and after amendment of all claims there are 11]:
"Claims 1 to 15 replaced by amended claims 1 to 11."
3. [Where originally there were 14 claims and the amendments consist in cancelling some claims and in adding new claims]:
"Claims 1 to 6 and 14 unchanged; claims 7 to 13 cancelled; new claims 15, 16 and 17 added." or
"Claims 7 to 13 cancelled; new claims 15, 16 and 17 added; all other claims unchanged."
4. [Where various kinds of amendments are made]:
"Claims 1-10 unchanged; claims 11 to 13, 18 and 19 cancelled; claims 14, 15 and 16 replaced by amended claim 14; claim 17 subdivided into amended claims 15, 16 and 17; new claims 20 and 21 added."

"Statement under article 19(1)" (Rule 46.4)

The amendments may be accompanied by a statement explaining the amendments and indicating any impact that such amendments might have on the description and the drawings (which cannot be amended under Article 19(1)).

The statement will be published with the international application and the amended claims.

It must be in the language in which the international application is to be published.

It must be brief, not exceeding 500 words if in English or if translated into English.

It should not be confused with and does not replace the letter indicating the differences between the claims as filed and as amended. It must be filed on a separate sheet and must be identified as such by a heading, preferably by using the words "Statement under Article 19(1)."

It may not contain any disparaging comments on the international search report or the relevance of citations contained in that report. Reference to citations, relevant to a given claim, contained in the international search report may be made only in connection with an amendment of that claim.

Consequence if a demand for international preliminary examination has already been filed

If, at the time of filing any amendments under Article 19, a demand for international preliminary examination has already been submitted, the applicant must preferably, at the same time of filing the amendments with the International Bureau, also file a copy of such amendments with the International Preliminary Examining Authority (see Rule 62.2(a), first sentence).

Consequence with regard to translation of the international application for entry into the national phase

The applicant's attention is drawn to the fact that, where upon entry into the national phase, a translation of the claims as amended under Article 19 may have to be furnished to the designated/elected Offices, instead of, or in addition to, the translation of the claims as filed.

For further details on the requirements of each designated/elected Office, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference J6757(C)/sje	FOR FURTHER ACTION see Notification of Transmittal of International Search Report (Form PCT/ISA/220) as well as, where applicable, item 5 below.	
International application No. PCT/EP 03/02002	International filing date (day/month/year) 26/02/2003	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 13/03/2002
Applicant UNILEVER PLC		

This International Search Report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This International Search Report consists of a total of 4 sheets.

☒ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the report

- a. With regard to the **language**, the international search was carried out on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.

☐ the international search was carried out on the basis of a translation of the international application furnished to this Authority (Rule 23.1(b)).

- b. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international search was carried out on the basis of the sequence listing:

☐ contained in the international application in written form.

☐ filed together with the international application in computer readable form.

☐ furnished subsequently to this Authority in written form.

☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.

☐ the statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.

☐ the statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished

2. ☐ **Certain claims were found unsearchable** (See Box I).

3. ☐ **Unity of invention is lacking** (see Box II).

4. With regard to the **title**,

☐ the text is approved as submitted by the applicant.

☒ the text has been established by this Authority to read as follows:

GRADUAL PERMANENT COLOURING OF HAIR USING DYE INTERMEDIATES DISSOLVED IN ALKALINE AQUEOUS MEDIUM COMPRISING A GELLING AGENT

5. With regard to the **abstract**,

☒ the text is approved as submitted by the applicant.

☐ the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box III. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.

6. The figure of the **drawings** to be published with the abstract is Figure No.

☐ as suggested by the applicant.

☐ because the applicant failed to suggest a figure.

☐ because this figure better characterizes the invention.

☒ None of the figures.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 76546 A (LANGSCH DIETER HANS JOSEF ;GEARY NICHOLAS WILLIAM (GB); GODFREY SI) 18 October 2001 (2001-10-18) claims 1,2,5-9,11-13,17,19-22 examples I-XV	1-24
Y	page 27, paragraph 2 page 29 -page 31 page 35, last paragraph -page 36, paragraph 1	1-24
X	US 4 104 021 A (LAPIDUS HERBERT ET AL) 1 August 1978 (1978-08-01) cited in the application claims 1,8,11 column 5; examples 2,3 column 4, line 39-42 column 4, line 45-63	1-24

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 May 2003

Date of mailing of the international search report

03/06/2003

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grillenberger, S

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		Relevant to claim No.
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	
P, X ✓	WO 02 074266 A (UNILEVER PLC ; LEVER HINDUSTAN LTD (IN); UNILEVER NV (NL)) 26 September 2002 (2002-09-26) claims examples page 28, line 25 -page 29, line 2 page 30-36 page 34 page 47-66 page 51, line 27-31 page 65, line 17-19	1-24
X ✓	US 6 082 588 A (MARKEY KEVIN JOSEPH ET AL) 4 July 2000 (2000-07-04) cited in the application the whole document	20
X ✓	EP 0 823 250 A (SHISEIDO CO LTD) 11 February 1998 (1998-02-11) claims 4,15,16 page 6; examples 1-4,1-7,-,1-9; table 1 page 10-13; examples 2-9 page 15; examples 10-15; table 5	23
X	FR 2 802 089 A (OREAL) 15 June 2001 (2001-06-15) claims 1,13,32,33,36-38,42 page 2, line 16-27 page 4, line 13 -page 8, line 22 examples page 40-41	23
Y	US 4 529 404 A (FEINLAND RAYMOND ET AL) 16 July 1985 (1985-07-16) cited in the application column 1, line 60-69 example 6	1-24

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0176546	A	18-10-2001	AU 5120001 A EP 1267810 A2 WO 0176546 A2	23-10-2001 02-01-2003 18-10-2001
US 4104021	A	01-08-1978	AT 372276 B AT 372177 A AU 507404 B2 AU 2557877 A BE 855170 A1 BR 7703373 A BR 7703464 A CA 1073817 A1 CH 623741 A5 DE 2722979 A1 DK 235077 A FI 771683 A ,B, FR 2352542 A1 GB 1542034 A GR 82248 A1 IE 45066 B1 JP 52148634 A JP 59231009 A LU 77379 A1 MX 148039 A NL 7705458 A ,B, NO 771707 A ,B, PH 13324 A PT 66609 A ,B SE 7705460 A ZA 7702755 A	26-09-1983 15-02-1983 14-02-1980 30-11-1978 16-09-1977 28-02-1978 14-03-1978 18-03-1980 30-06-1981 08-12-1977 29-11-1977 29-11-1977 23-12-1977 14-03-1979 13-12-1984 16-06-1982 10-12-1977 25-12-1984 29-08-1977 08-03-1983 30-11-1977 29-11-1977 13-03-1980 01-06-1977 29-11-1977 26-04-1978
WO 02074266	A	26-09-2002	WO 02074266 A2 US 2003051297 A1	26-09-2002 20-03-2003
US 6082588	A	04-07-2000	AU 733435 B2 AU 5986098 A BR 9714273 A DE 69715913 D1 DE 69715913 T2 WO 9830332 A2 EP 0949974 A2	17-05-2001 03-08-1998 18-04-2000 31-10-2002 30-01-2003 16-07-1998 20-10-1999
EP 0823250	A	11-02-1998	JP 10067624 A EP 0823250 A2 JP 10101537 A TW 434026 B US 5817155 A	10-03-1998 11-02-1998 21-04-1998 16-05-2001 06-10-1998
FR 2802089	A	15-06-2001	FR 2802089 A1 AU 1710901 A BR 0016381 A CA 2393478 A1 EP 1237529 A1 WO 0141723 A1	15-06-2001 18-06-2001 03-09-2002 14-06-2001 11-09-2002 14-06-2001
US 4529404	A	16-07-1985	CA 1101335 A1	19-05-1981

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**VERTRAG FÜR DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AM DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts H 3294 PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/ 09901	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 14/12/1999	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 23/12/1998
Anmelder HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN et.al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbaren **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wird der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Translation
09/089171

Applicant's or agent's file reference H 3294 PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/09901	International filing date (<i>day/month/year</i>) 14 December 1999 (14.12.99)	Priority date (<i>day/month/year</i>) 23 December 1998 (23.12.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC A61K 7/13		
Applicant HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 6 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 12 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☒ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☒ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 27 June 2000 (27.06.00)	Date of completion of this report 01 March 2001 (01.03.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/09901

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
pages _____ 1-19 _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____ 1-12 _____, filed with the letter of 14 February 2001 (14.02.2001)
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/09901

IV. Lack of unity of invention

1. In response to the invitation to restrict or pay additional fees the applicant has:

- ☐ restricted the claims.
- ☐ paid additional fees.
- ☐ paid additional fees under protest.
- ☐ neither restricted nor paid additional fees.

2. ☒ This Authority found that the requirement of unity of invention is not complied with and chose, according to Rule 68.1, not to invite the applicant to restrict or pay additional fees.

3. This Authority considers that the requirement of unity of invention in accordance with Rules 13.1, 13.2 and 13.3 is

- ☐ complied with.
- ☒ not complied with for the following reasons:

See supplemental sheet

4. Consequently, the following parts of the international application were the subject of international preliminary examination in establishing this report:

- ☒ all parts.
- ☐ the parts relating to claims Nos. _____

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: Box IV.3.

Reference is made to the following documents:

- ✓ D1: DE-A-195 35 340 (HENKEL KGAA) 27 March 1997
- D2: EP-A-0 657 158 (GOLDWELL GMBH) 14 June 1995
- D3: DE-U-91 05 827 (GOLDWELL AG) 14 August 1991
- D4: WO-A-92/19220 (HENKEL KGAA ET AL.) 12 November 1992
- D5: EP-A0 542 129 (GOLDWELL AG) 19 May 1993
(1993-05-19)
- D6: DE-U^p-297 02 192 (GOLDWELL GMBH) 4 June 1998
- D7: DE-A-196 10 947 (GOLDWELL GMBH) 25 September 1997
- D8: DE-A-196 14 303 (GOLDWELL GMBH) 16 October 1997
- D9: DE-A-195 39 264 (GOLDWELL GMBH) 24 April 1997.

The subject matter of the dependent claims clearly fails to meet the requirements of PCT Rule 13 (unity of invention). Specifically, in view of the comments made in Box V, each combination of compound A) with the individual elements of group B) can be considered a separate invention, provided that each of these separate subjects is novel over the prior art and cannot be derived therefrom in an obvious manner. D1 to D9 describe hair dyes containing a pyrimidine derivative of general Formula I. This common feature in the combination of the present claims is therefore already well-known. The hair dyes in D1 to D4 and D8 are also free of oxidising agents. The dyes are usually produced without oxidising agents; see also the cited documents. The oxidising agents are

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 99/09901

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: Box IV.3.

either added shortly before the hair dye is used or
after it has been applied to the hair.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

national application No.
PCT/EP 99/09901**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-5, 7-9, 11, 12	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-12	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The present application does not meet the requirements of PCT Article 33(1) and (2), since the subject matter of Claims 1, 11 and 12 is not novel.

1. The claims describe a hair dye containing a developer of Formula (I) and, as coupling agent, at least one aromatic amino and/or hydroxy compound selected from the group comprising B)(a) to (f), the use of the dye for colouring purposes and a corresponding method. In addition, the dye must be free from oxidising agents; see Box IV.

2. Such dyes and the use thereof are already known from the aforementioned citations. The applicant's attention is drawn in particular to the following essential parts of the citations:

D1: Claims 1 and 3; Formula (I) of Claim 3
corresponds to the present Formula VI;

D3: Claim 1; Example 2; page 4, lines 15-18; in particular, Example 2 is also carried out in the absence of added oxidising agents;

D4: Claim 1; page 5, third paragraph; Example 4
(corresponds to Formula VI);

THIS PAGE BLANK (USPTO)

D5: the claims; Example A2, diaminopyridine falls under Formula VIII;

D8: the claims; Example 10. ...

3. The subject matter of dependent Claims 2 to 5 and 7 to 9 is likewise known from documents D1 to D9.

4. The present application addresses the problem of preparing dyes that can also be used without "conventionally" added oxidising agents. D3 and D4 already teach that the compositions specified therein can also be used for colouring purposes without the addition of an oxidising agent. Consequently, the subject matter of Claims 1 to 12 is not inventive in relation to D3 and D4. It should also be noted that all the hair dyes known from D1 to D9 are oxidised without the addition of a special oxidising agent by using atmospheric oxygen. This results merely in a slower reaction.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 99/09901

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

The application has not been brought into line with
the amended claims.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C. 20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 17 August 2000 (17.08.00)	
International application No. PCT/EP99/09901	Applicant's or agent's file reference H 3294 PCT
International filing date (day/month/year) 14 December 1999 (14.12.99)	Priority date (day/month/year) 23 December 1998 (23.12.98)
Applicant HÖFFKES, Horst et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

27 June 2000 (27.06.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No.: (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer</p> <p>Charlotte ENGER</p> <p>Telephone No.: (41-22) 338.83.38</p>
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern

Die Erfindung betrifft ein Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, das Pyrimidinderivate in Kombination mit speziellen Kupplern enthält, die Verwendung dieser Kombination als färbende Komponente in Haarfärbemitteln sowie ein Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren.

Für das Färben von keratinhaltigen Fasern, z. B. Haaren, Wolle oder Pelzen, kommen im allgemeinen entweder direktziehende Farbstoffe oder Oxidationsfarbstoffe, die durch oxidative Kupplung einer oder mehrerer Entwicklerkomponenten untereinander oder mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten entstehen, zur Anwendung. Kuppler- und Entwicklerkomponenten werden auch als Oxidationsfarbstoffvorprodukte bezeichnet.

Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolonderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.

Spezielle Vertreter sind beispielsweise p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, p-Aminophenol, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-aminopyrazolon-5, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin und 2,5,6-Triamino-4-hydroxypyrimidin.

Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenole verwendet. Als Kuppler-substanzen eignen sich insbesondere α -Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, 2,4-diaminophenoxyethanol, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin und 5-Methylresorcin.

In der deutschen Patentanmeldung DE-A1-41 15 148 werden Oxidationsfärbemittel offenbart, die in einem kosmetischen Träger, in 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin oder in 6-Hydroxy-2,4,5-Triaminopyridin als Oxidationsbase (Entwickler) sowie eine Kombination aus bestimmten Grünkupplern und Violettakupplern zur Erzeugung brillanter und waschechter Schwarzfärbungen enthalten.

Bezüglich weiterer üblicher Farbstoffkomponenten wird ausdrücklich auf die Reihe "Dermatology", herausgegeben von Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, Bd. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kap. 7, Seiten 248 - 250 (Direktziehende Farbstoffe), und Kap. 8, Seiten 264 - 267 (Oxidationsfarbstoffe), sowie das "Europäische Inventar der Kosmetikrohstoffe", 1996, herausgegeben von der Europäischen Kommission, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband der deutschen Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim, Bezug genommen.

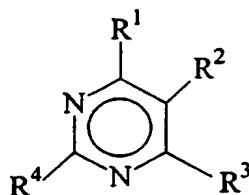
Mit Oxidationsfarbstoffen lassen sich zwar intensive Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften erzielen, die Entwicklung der Farbe geschieht jedoch i.a. unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln wie z.B. H_2O_2 , was in einigen Fällen Schädigungen der Faser zur Folge haben kann. Desweiteren können einige Oxidationsfarbstoffvorprodukte bzw. bestimmte Mischungen von Oxidationsfarbstoffvorprodukten bisweilen bei Personen mit empfindlicher Haut sensibilisierend wirken. Direktziehende Farbstoffe werden unter schonenderen Bedingungen appliziert, ihr Nachteil liegt jedoch darin, daß die Färbungen häufig nur über unzureichende Echtheitseigenschaften verfügen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Färbemittel für Keratinfasern, insbesondere menschliche Haare, bereitzustellen, das durch Luftsauerstoff oxidierbar ist, also nicht unbedingt auf Oxidationsmittel, wie z.B. H_2O_2 , angewiesen ist. Das Mittel sollte in einfacher Weise auf die Faser aufgebracht werden können und hinsichtlich der Farbtiefe, der Graaabdeckung und den Echtheitseigenschaften qualitativ den sonst üblichen Oxidationshaarfärbemitteln mindestens gleichwertig sind. Darüber hinaus dürfen die Färbemittel kein oder lediglich ein sehr geringes Sensibilisierungspotential aufweisen. Eine weitere Aufgabe war es, ein Färbesystem zu finden, daß es durch speziell aufeinander abgestimmte Komponenten erlaubt, blaue Nuancen auf der keratinhaltigen Faser zu erzeugen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Pyrimidinderivat in Kombination mit speziellen Kupplern sich auch in Abwesenheit von oxidierenden Agentien, d.h. in Gegenwart von Luftsauerstoff, hervorragend zum Färben von keratinhaltigen Fasern eignen. Sie ergeben Ausfärbungen mit hervorragender Brillanz und Farbtiefe und führen zu vielfältigen Farbnuancen. Der Einsatz von oxidierenden Agentien soll dabei jedoch nicht prinzipiell ausgeschlossen werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend

A) mindestens ein Pyrimidinderivat mit der allgemeinen Formel I

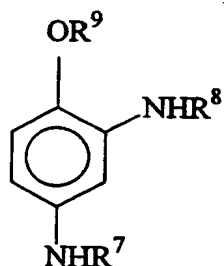


(I)

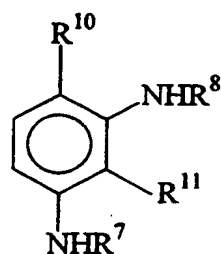
worin R¹, R², R³ und R⁴ gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, OH, NH₂ oder eine Gruppe NR⁵R⁶ sind, in der R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sein können und für C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl mit primärer und/oder sekundärer Hydroxygruppe stehen, wobei zwei der Reste R¹, R², R³ oder R⁴ zusammen einen gegebenenfalls substituierten 5- und 6-gliedrigen Heterocyclus mit einem oder zwei Stickstoff- und/oder Sauerstoffatom(en) im Molekül bilden können, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der Reste R¹, R², R³ oder R⁴ eine Gruppe NH₂ und/oder NR⁵R⁶ sind,

B) mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

(a) m-Phenylenderivaten mit den Formeln II und III

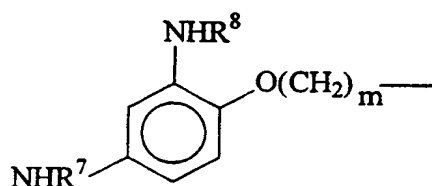


(II)



(III)

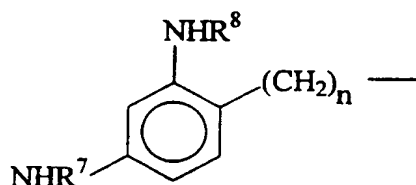
worin R^7 und R^8 gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl stehen,
 R^9 für C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl oder einen Rest mit der allgemeinen Formel IV steht



(IV)

worin R^7 und R^8 wie oben definiert sind und m eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet,

R^{10} für Wasserstoff oder einen Rest mit der allgemeinen Formel V steht

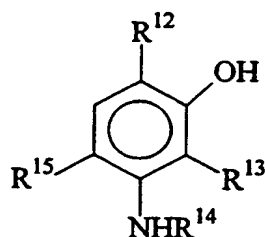


(V)

worin R^7 und R^8 wie oben definiert sind und n eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet,

R^{11} für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl steht,

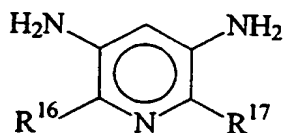
(b) m-Aminophenolderivaten



(VI)

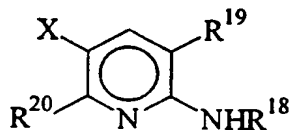
worin R^{12} für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl steht,
 R^{13} für Wasserstoff, Fluor, Chlor, OCH_3 oder C_1 - C_4 -Alkyl steht,
 R^{14} für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl oder OCF_3 steht,
 R^{15} für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder OCH_3 steht,
mit den Maßgaben, daß R^{12} , R^{13} , R^{14} und R^{15} nicht gleichzeitig Wasserstoff sind
und daß, wenn R^{12} Methyl ist, R^{13} , R^{14} und R^{15} nicht gleichzeitig Wasserstoff
sind,

(c) Pyridinderivaten mit den Formeln VII und VIII



(VII)

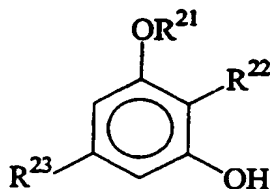
worin R^{16} und R^{17} gleich oder verschieden sein können und für Fluor, Chlor oder
 OCH_3 stehen,



(VIII)

worin R^{18} für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl steht,
 R^{19} für OH oder NH_2 steht,
 R^{20} für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkoxy oder NH_2 steht,
X für Wasserstoff oder OCH_3 steht,
mit den Maßgaben, daß, wenn R^{19} NH_2 ist, R^{18} und R^{20} nicht gleichzeitig C_1 - C_4 -Alkyl
beziehungsweise Methoxy sind, und wenn R^{18} Wasserstoff ist, R^{19} und R^{20} nicht
gleichzeitig OH beziehungsweise Wasserstoff sind,

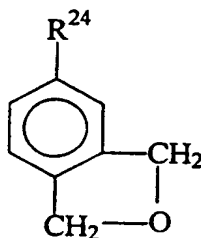
(d) R sorcinderivaten mit der Formel IX



(IX)

worin R²¹, R²² und R²³ gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Hydroxyalkyl stehen, mit den Maßgaben, daß R²¹, R²² und R²³ nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, wenn R²¹ und R²³ Wasserstoff sind, R²² nicht Methyl ist, und wenn R²¹ für Methyl steht, R²² und R²³ nicht gleichzeitig Wasserstoff sind,

(e) Methylendioxybenzolderivaten mit der Formel X



(X)

worin R²⁴ für OH, NH₂ oder NHR²⁵, worin R²⁵ C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Hydroxyalkyl bedeutet, steht und

(f) 3,4-Diaminobenzoessäure.

Unter keratinhaltigen Fasern sind Wolle, Pelze, Federn und insbesondere menschliche Haare zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Färbemittel können prinzipiell aber auch zum Färben anderer Naturfasern, wie z.B. Baumwolle, Jute, Sisal, Leinen oder Seide, modifizierter Naturfasern, wie z.B. Regeneratcellulose, Nitro-, Alkyl- oder Hydroxyalkyl- oder Acetylcellulose und synthetischer Fasern, wie z.B. Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyurethan- und Polyesterfasern verwendet werden.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Pyrimidinderivate mit der Formel I sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 5,6-Diamino-2,4-dihydroxypyrimidin, 2,4-Diamino-5,6-dihydroxypyrimidin, 4-Dimethylamino-2,5,6-tetraminopyrimidin. Besonders

bevorzugt werden 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Dimethylamino-2,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin und 5,6-Diamino-2,4-dihydroxypyrimidin eingesetzt.

Diese Substanzen sind literaturbekannt oder im Handel erhältlich.

Die voranstehend genannten Pyrimidinderivate mit der Formel I werden vorzugsweise in den erfindungsgemäßen Mitteln in einer Menge von 0,03 bis 65 mmol, insbesondere von 1 bis 40 mmol, bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, verwendet.

Unter den Verbindungen der Formel VIII sind diejenigen bevorzugt, bei denen X für Wasserstoff steht.

Kuppler der Komponente B sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe 1,3-Bis(2,4-diaminophenoxypropan), 1,3-Bis-(2,4-diaminophenylpropan), 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2,6-Bis-(2'-hydroxyethylamino)-toluol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 2,4-Dichlor-3-amino-phenol, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 3,4-Methylendioxyphenol, 3,4-Methylendioxyanilin, N-(2-Hydroxyethyl)-3,4-methylendioxyanilin und beliebigen Gemischen der voranstehenden.

Die voranstehend genannten Verbindungen der Komponente B können in einer Menge von jeweils 0,03 bis 65, insbesondere 1 bis 40 mmol, jeweils bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, eingesetzt werden.

In allen Färbemitteln können auch mehrere verschiedene Pyrimidinderivate der Formel I gemeinsam zum Einsatz kommen; ebenso können auch mehrere verschiedene Verbindungen der Komponente B gemeinsam verwendet werden. Unter diese Ausführungsform fällt auch die Verwendung von solchen Substanzen, die Reaktionsprodukte von Pyrimidinderivaten der Formel I mit den genannten Verbindungen der Komponente B darstellen.

Die Farbnuancen können noch weiter variiert und vertieft werden, wenn dem erfindungsgemäßen Mittel eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus 5,6-Dihydroxyindol sowie dessen N-substituierten C₁-C₄-Alkyl- und C₁-C₄-Hydroxyalkylderivaten, 5,6-Dihydroxyindolin sowie dessen N-substituierten C₁-C₄-Alkyl- und C₁-C₄-Hydroxyalkylderivaten und den als Entwickler bekannten Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, 4,4'-Diamino-

diphenylamin, 1,10-Bis-(2,5-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxydecan, 2,(2'-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2,6-Dichlor-4-aminophenol, N,N-Bis-(2'-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 5-Amino-salicylsäure, Bis-(2-Hydroxy-5-aminophenyl)-methan und 2-(2,5-Diaminophenoxy)ethanol, zugesetzt werden.

Eine weitere bevorzugte Entwicklerkomponente ist 4-Amino-2-((diethylamino)-methyl)-phenol.

Besonders bevorzugte Entwicklerkomponenten sind beispielsweise p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 1,10-Bis-(2,5-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxydecan, 2,(2'-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2,6-Dichlor-4-aminophenol, N,N-Bis-(2'-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 3-Methyl-4-aminophenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 4-Amino-2-((diethylamino)-methyl)-phenol und Bis-(2-Hydroxy-5-aminophenyl)-methan.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden der erfindungsgemäßen Kombination aus den Komponenten A und B zur weiteren Modifizierung der Farbnuancen aktivierte Carbonylverbindungen sowie weitere als Entwickler oder Kuppler bekannte Substanzen zugesetzt.

Beispiele für aktivierte Carbonylverbindungen sind Isatin, 5-Chlorisatin, 5-Bromisatin, 6-Bromisatin, 5-Nitroisatin, N-Hydroxymethylisatin, N-Allylisatin, 5-Isatinsulfonsäure-Na-salz, Glutaconaldehyd-tetrabutylammonium-salz, Tribasenaldehyd, Malonaldehyd-bis-dimethylacetal, 4-Hydroxy-3-methoxycinnan-aldehyd, 1-Piperidino-methylisatin, 1-Diethylamino-methylisatin, Glutaconaldehyd-Na-salz, 5-N-methylanilinopentadienal, 2-Chlor-3-hydroxymethylen-1-cyclohexen-1-aldehyd, N-(5-Anilino-2,4-pentandien-1-yliden)-anilinium-chlorid, trans- β -(2-Furyl)acrolein, 2-Nitro-1,3-indandion, Dehydroascorbinsäure, 2-Acetyl-1,3-cyclohexandion, 7-Dimethylamino-2,4,6-heptatrienyliden-dimethylamonium-perchlorat und 4-Formyl-1-methylpyridinium-benzol-sulfonat.

Beispiele für Kuppler, die zusätzlich enthalten sein können, sind 3-Amino-2-methylamino-6-methoxyridin, 2-Amino-4-(2'-Hydroxyethylamino)-anisol, α -Naphthol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, 4-Chlorresorcin, 2-Methylresorcin, m-Aminophenol, 3-N,N,-Dimethylaminophenol, 5-Amino-2-methoxyphenol, 5-Amino-2-methylphenol, 3-Amino-2,4-dimethylphenol, 3-(N-Cyclopentyl)-aminophenol, 1,5-, 1,7-, 2,7-Dihydroxynaphthaline, o-Aminophenol, 6-Hydroxybenzomorpholin, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-5-on, 2-Amino-6-methylphe-

tol, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethyl-pyridin, 4-Hydroxyindol, 6-Hydroxyindol, 7-Hydroxyindol, 4-Aminoindol und 2,4-Diamino-5-methylphen tol.

Das erfindungsgemäße Färbemittel stellt ein luftoxidables System dar. Auf die Anwesenheit von zusätzlichen Oxidationsmitteln, z.B. H_2O_2 , kann dabei verzichtet werden. Es kann jedoch u.U. wünschenswert sein, den erfindungsgemäßen Mitteln zur Erzielung der Nuancen, die heller als die zu färbende keratinhaltige Faser sind, Wasserstoffperoxid oder andere Oxidationsmittel, wie Peroxidisulfat oder Percarbonat, zuzusetzen. Weiterhin ist es unter Umständen möglich, in Abhängigkeit vom Oxidationsmittel, d.h. ob Luftsauerstoff oder Wasserstoffperoxid eingesetzt wird, unterschiedliche Farbnuancen einzustellen. Oxidationsmittel werden in der Regel in einer Menge von 0,01 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Anwendungslösung, eingesetzt. Ein für menschliches Haar bevorzugtes Oxidationsmittel ist H_2O_2 .

Weiterhin ist es möglich, die Oxidation mit Hilfe von Enzymen durchzuführen. Dabei können die Enzyme sowohl zur Erzeugung von oxidierenden Per-Verbindungen eingesetzt werden, als auch zu Verstärkung der Wirkung einer geringen Menge vorhandener Oxidationsmittel. Beispiele für enzymatische Verfahren sind die Verwendung von Laccasen sowie die Verstärkung der Wirkung geringer Mengen (z. B. 1 % und weniger, bezogen auf das gesamte Mittel) Wasserstoffperoxid durch Peroxidasen.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Färbemittel zur weiteren Modifizierung der Farbnuancen neben den erfindungsgemäß enthaltenen Verbindungen zusätzlich übliche direktziehende Farbstoffe, z.B. aus der Gruppe der Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Anthrachinone oder Indophenole, wie z.B. die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16 und Basic Brown 17 bekannten Verbindungen sowie Pikraminsäure 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, 4-N-Ethyl-1,4-bis(2'-hydroxyethylamino)-2-nitrobenzol-hydrochlorid und 1-Methyl-3-nitro-4-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol. Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten die direktziehenden Farbstoffe bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch in der Natur vorkommende Farbstoffe wie beispielsweise Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzen Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Cat chu, Sedre und Alkannawurzel enthalten.

Es ist nicht erforderlich, daß die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die fakultativ enthaltenen direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Färbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z.B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel ergeben bereits bei physiologisch verträglichen Temperaturen von unter 45°C intensive Färbungen. Sie eignen sich deshalb besonders zum Färben von menschlichen Haaren. Zur Anwendung auf dem menschlichen Haar können die Färbemittel üblicherweise in einen wasserhaltigen kosmetischen Träger eingearbeitet werden. Geeignete wasserhaltige kosmetische Träger sind z.B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen wie z.B. Shampoos oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf den keratinhaltigen Fasern geeignet sind. Falls erforderlich ist es auch möglich, die Färbemittel in wasserfreie Träger einzuarbeiten.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Färbemittel alle in solchen Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten die Färbemittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und

Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalz mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykoethersulfate der Formel $R-O(CH_2-CH_2O)_x-SO_3H$, in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykoether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2 bis 15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykoethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykoethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten C_8 - C_{22} -Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine $-COO^{(-)}$ - oder $-SO_3^{(-)}$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-di-

methyllummoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethyllummoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C₈₋₁₈-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C₁₂₋₁₈-Acylsarcosin.

Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykoethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykoethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C₁₂₋₂₂-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- C₈₋₂₂-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethyllummoniumchloride, Dialkyldimethyllummoniumchloride und

Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyl dimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetylmethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 949 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid®S 18 erhältliche Stearylamidopropyldimethylamin, zeichnen sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.

Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepantex® vertriebenen Methylhydroxyalkyldialkoyloxyalkylammoniummethosulfate.

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat®100 dar, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingeeengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol

und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingeengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingeengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- kationische Polymere wie quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethyldiallylammoniumchlorid-Polymere, Acrylamid-Dimethyldiallylammoniumchlorid-Copolymere, mit Diethylsulfat quaternierte Dimethylaminoethylmethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Imidazoliniummethochlorid-Copolymere und quaternierter Polyvinylalkohol,
- zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.-Butylacrylamid-Terpolymere,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z.B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Glucose und Maleinsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephaline, sowie Silikonöle,
- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,

- Parfümöle, Dimethylisobornol und Cyclodextrine,
- Lösungsvermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine und Zink Omadine,
- weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,
- Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothenensäure, Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze, Pflanzenextrakte und Vitamine,
- Cholesterin,
- Lichtschutzmittel,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Fettalkohole und Fettsäureester,
- Fettsäurealkanamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate, Imidazole, Tannine, Pyrrol,
- Trübungsmittel wie Latex,
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N_2O , Dimethylether, CO_2 und Luft sowie
- Antioxidantien.

Die Bestandteile des wasserhaltigen Trägers werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel in für diesen Zweck üblichen Mengen eingesetzt; z.B. werden Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Färbemittels eingesetzt.

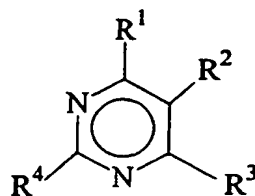
Für das Färbeergebnis kann es vorteilhaft sein, den Färbemitteln Ammonium- oder Metallsalze zuzugeben. Geeignete Metallsalze sind z.B. Formiate, Carbonate, Halogenide, Sulfate, Butyrate, Valeriate, Capronate, Acetate, Lactate, Glykolate, Tartrate, Citrate, Gluconate, Propionate, Phosphate und Phosphonate von Alkalimetallen, wie Kalium, Natrium oder Lithium, Erdalkalimetallen, wie Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium, oder von Aluminium, Mangan, Eisen, Kupfer oder Zink, wobei Natriumacetat, Lithiumbromid, Calciumbromid, Calciumgluconat, Zinkchlorid, Zinksulfat, Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat, Ammoniumcarbonat, -chlorid und -acetat bevorzugt sind. Diese Salze sind vorzugsweise in einer Menge

von 0,03 bis 65, insbesondere von 1 bis 40, mmol bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten.

Der pH-Wert der gebrauchsfertigen Färbezubereitungen liegt üblicherweise zwischen 2 und 11, vorzugsweise zwischen 5 und 9.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung einer Kombination aus

A) mindestens einem Pyrimidinderivat mit der allgemeinen Formel I



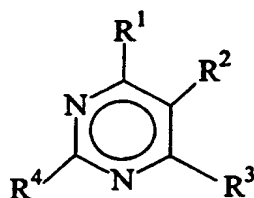
(I)

worin R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, OH, NH_2 oder eine Gruppe NR^5R^6 sind, in der R^5 und R^6 gleich oder verschieden sein können und für C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl mit primärer und/oder sekundärer Hydroxygruppe stehen, wobei zwei der Reste R^1 , R^2 , R^3 oder R^4 zusammen einen gegebenenfalls substituierten 5- und 6-gliedrigen Heterocyclus mit einem oder zwei Stickstoff- und/oder Sauerstoffatom(en) im Molekül bilden können, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der Reste R^1 , R^2 , R^3 oder R^4 eine Gruppe NH_2 und/oder NR^5R^6 sind,

B) mindestens einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den oben dargestellten (a) m-Phenylendiaminderivaten mit den allgemeinen Formeln II oder III, (b) m-Aminophenolderivaten der allgemeinen Formel VI, (c) Pyridinderivaten mit den Formeln VII oder VIII, (d) Resorcinderivaten der Formel IX, (e) Methyldioxybenzolderivaten der Formel X oder (f) 3,4-Diaminobenzoessäure, zum Färben von keratinhaltigen Fasern.

Noch ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, worin ein Färbemittel, enthaltend

A) mindestens ein Pyrimidinderivat mit der allgemeinen Formel I



(I)

worin R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, OH, NH_2 oder eine Gruppe NR^5R^6 sind, in der R^5 und R^6 gleich oder verschieden sein können und für C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl mit primärer und/oder sekundärer Hydroxygruppe stehen,

wobei zwei der Reste R^1 , R^2 , R^3 oder R^4 zusammen einen gegebenenfalls substituierten 5- und 6-gliedrigen Heterocyclus mit einem oder zwei Stickstoff- und/oder Sauerstoffatom(en) im Molekül bilden können,

mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der Reste R^1 , R^2 , R^3 oder R^4 eine Gruppe NH_2 und/oder NR^5R^6 sind,

- B) mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den (a) m-Phenylendiaminderivaten mit den allgemeinen Formeln II oder III, (b) m-Aminophenolderivaten der allgemeinen Formel VI, (c) Pyridinderivaten mit den Formeln VII oder VIII, (d) Resorcinderivaten der Formel IX, (e) Methyldioxybenzolderivaten der Formel X oder (f) 3,4-Diaminobenzoessäure,

sowie übliche kosmetische Inhaltsstoffe auf die keratinhaltigen Fasern aufgebracht, einige Zeit, üblicherweise ca. 30 Minuten, auf der Faser belassen und anschließend wieder ausgespült oder mit einem Shampoo ausgewaschen wird.

Die Pyrimidinderivate der Formel I und die Verbindungen der Komponente B können entweder gleichzeitig auf das Haar aufgebracht werden oder aber auch nacheinander, wobei es unerheblich ist, welche der beiden Komponenten zuerst aufgetragen wird. Falls es zur Erlangung eines bestimmten Farbtons erforderlich ist, wird in dieser Stufe auch ggf. eingesetztes Oxidationsmittel gemeinsam mit den anderen Komponenten oder danach aufgebracht. Die fakultativ enthaltenen Ammonium- oder Metallsalze können dabei der ersten oder der zweiten Komponente zugesetzt werden. Zwischen dem Auftragen der ersten und der zweiten Komponente können bis zu 30 Minuten Zeitabstand liegen. Auch eine Vorbehandlung der Fasern mit der Salzlösung ist möglich.

Beispiele

Es wurden erfindungsgemäße Haarfärbemittel in Form einer Haarfärbe-Cremeemulsion der in Tabelle 1 dargestellten Zusammensetzung.

Tabelle 1

	1	2	3	4	5	6	7
Komponente	Gew.-%						
C ₁₂ -C ₁₄ -Fettalkohol +2 EO-sulfat, Na-Salz, 28-%ige Lösung	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Kokosamidopropylbetain, 30-%ig	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
C ₁₀ -C ₁₈ -Fettalkohol	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Talgfettalkohol, hydriert	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
C ₁₆ -C ₁₈ -Fettalkohol + 20 EO	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Ammoniumsulfat	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Natriumsulfat	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin-sulfat	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
2,4-Diamino-phenoxyethanol-dihydrochlorid	2,4	-	-	-	-	-	-
3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin-dihydrochlorid	-	2,4	-	-	-	-	-
1,3-Bis(2,4-diaminophenoxy)-propan-tetrahydrochlorid	-	-	4,7	2,12	1,18	-	-
N-Allylisatin	-	-	-	0,19	0,94	-	-
1,10-Bis(2,5-diaminophenyl)-1,4,7-10-tetraoxydecan-tetrahydrochlorid	-	-	-	1,02	5,1	-	-
3-Amino-2-chlor-6-methylphenol	-	-	-	-	-	1,58	-
3,4-Methylendioxyphenol	-	-	-	-	-	-	1,38
Wasser	ad 100						

Die einzelnen Bestandteile wurden bei 70°C miteinander vermischt und nach dem Abkühlen mit NaOH auf einen pH-Wert von 9,5 eingestellt.

Mit den in Tabelle 1 dargestellten Zusammensetzungen wurden Färbungen unter Verwendung von H_2O_2 als Oxidationsmittel und ohne Oxidationsmittel, d.h. durch Luftoxidation durchgeführt.

Für die oxidative Entwicklung der Färbung unter Einsatz von H_2O_2 wurden die in Tabelle 1 dargestellten Zusammensetzungen im Verhältnis 1 : 1 mit 12%iger Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Im Falle der Luftoxidation wurden die in Tabelle 1 dargestellten Zusammensetzungen vor der Anwendung im Verhältnis 1 : 1 mit Wasser gemischt.

Die Applikationsmischung wurde auf ca. 15 cm lange Strähnen standardisierten, zu 90 % ergrauten, aber nicht besonders vorbehandelten Menschenhaares aufgetragen und dort 30 Minuten bei 27°C belassen. Nach Beendigung des Färbeprozesses wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel ausgewaschen und anschließend getrocknet. Die Färbeergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

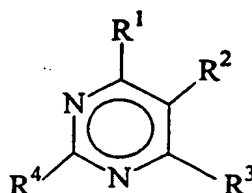
Tabelle 2

Rezeptur-Nr.	Farbnuance	
	H_2O_2 -Oxidation	Luftoxidation
1	tiefes Blauviolett	tiefes Blauviolett
2	rötliches Mittelbraun	rötliches Mittelbraun
3	mittel-dunkelbraun	mittel-dunkelbraun
4	-	Dunkelbraun
5	-	Schwarz
6	Graumagenta	kräftiges Bordeaux
7	Blaßorange	Sandfarben

Die Färbeergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäßen Mittel sowohl mit als auch ohne Zusatz von Oxidationsmitteln hervorragende Färbeergebnisse liefern. Ähnliche Färbungen werden erhalten, wenn in Beispiel 7 als Oxidationsmittel das Enzymsystem Glucose-Oxidase / Glucose / Peroxidase beziehungsweise das Enzymsystem Uricase / Harnsäure / Peroxidase bei pH = 8,5 eingesetzt wird.

Patentansprüche

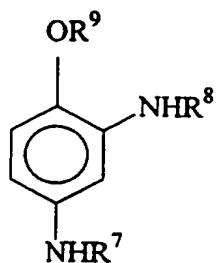
1. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, enthaltend
 A) mindestens ein Pyrimidinderivat mit der allgemeinen Formel I



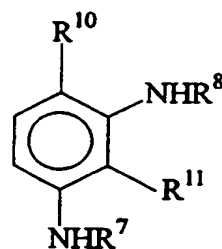
(I)

worin R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, OH, NH_2 oder eine Gruppe NR^5R^6 sind, in der R^5 und R^6 gleich oder verschieden sein können und für C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl mit primärer und/oder sekundärer Hydroxygruppe stehen, wobei zwei der Reste R^1 , R^2 , R^3 oder R^4 zusammen einen gegebenenfalls substituierten 5- und 6-gliedrigen Heterocyclus mit einem oder zwei Stickstoff- und/oder Sauerstoffatom(en) im Molekül bilden können, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der Reste R^1 , R^2 , R^3 oder R^4 eine Gruppe NH_2 und/oder NR^5R^6 sind,

- B) mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
 (a) m-Phenylenderivaten mit den Formeln II und III

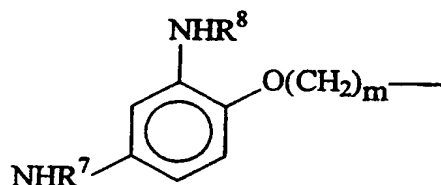


(II)



(III)

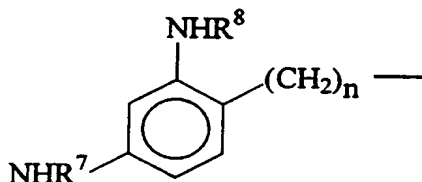
worin R^7 und R^8 gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl stehen,
 R^9 für C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl oder einen Rest mit der allgemeinen Formel IV steht



(IV)

worin R^7 und R^8 wie oben definiert sind und m eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet,

R^{10} für Wasserstoff oder einen Rest mit der allgemeinen Formel V steht

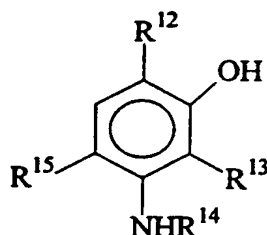


(V)

worin R^7 und R^8 wie oben definiert sind und n eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet,

R^{11} für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl steht,

(b) m-Aminophenolderivaten



(VI)

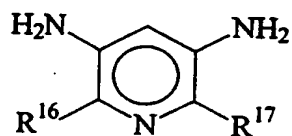
worin R^{12} für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl steht,

R^{13} für Wasserstoff, Fluor, Chlor, OCH_3 oder C_1 - C_4 -Alkyl steht,

R^{14} für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl oder OCF_3 steht,

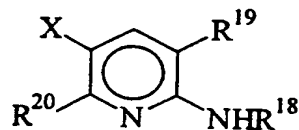
R^{15} für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder OCH_3 steht,
mit den Maßgaben, daß R^{12} , R^{13} , R^{14} und R^{15} nicht gleichzeitig Wasserstoff sind
und daß, wenn R^{12} Methyl ist, R^{13} , R^{14} und R^{15} nicht gleichzeitig Wasserstoff
sind,

(c) Pyridinderivaten mit den Formeln VII und VIII



(VII)

worin R^{16} und R^{17} gleich oder verschieden sein können und für Fluor, Chlor
oder $-OCH_3$ stehen,



(VIII)

worin R^{18} für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl steht,

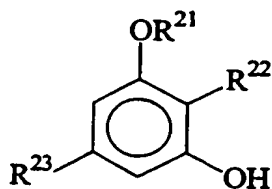
R^{19} für OH oder NH_2 steht,

R^{20} für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkoxy oder NH_2 steht,

X für Wasserstoff oder OCH_3 steht,

mit den Maßgaben, daß, wenn R^{19} NH_2 ist, R^{18} und R^{20} nicht gleichzeitig C_1 - C_4 -
Alkyl beziehungsweise Methoxy sind, und wenn R^{18} Wasserstoff ist, R^{19} und R^{20}
nicht gleichzeitig OH beziehungsweise Wasserstoff sind,

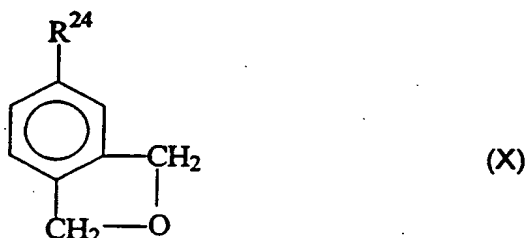
(d) Resorcinderivaten mit der Formel IX



(IX)

worin R^{21} , R^{22} und R^{23} gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl stehen, mit den Maßgaben, daß R^{21} , R^{22} und R^{23} nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, wenn R^{21} und R^{23} Wasserstoff sind, R^{22} nicht Methyl ist, und wenn R^{21} für Methyl steht, R^{22} und R^{23} nicht gleichzeitig Wasserstoff sind,

(e) Methylenedioxybenzolderivaten mit der Formel X



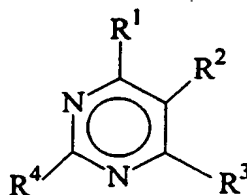
worin R^{24} für OH, NH_2 oder NHR^{25} , worin R^{25} C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl bedeutet, steht, und

(f) 3,4-Diaminobenzoessäure.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Pyrimidinderivate mit der Formel I 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 5,6-Diamino-2,4-dihydroxypyrimidin, 2,4-Diamino-5,6-dihydroxypyrimidin, 4-Dimethylamino-2,5,6-tetraminopyrimidin und deren beliebigen Gemische enthalten sind.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Pyrimidinderivate mit der Formel I in einer Menge von 0,03 bis 65 mmol, insbesondere von 1 bis 40 mmol, bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten sind.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Komponente B ausgewählt sind aus der Gruppe 1,3-Bis(2,4-diaminophenoxypropan), 1,3-Bis-(2,4-diaminophenylpropan), 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2,6-Bis-(2'-hydroxyethylamino)-toluol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 2,4-Dichlor-3-amino-phenol, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 3,4-Methylenedioxyphenol, 3,4-Methylenedioxyanilin, N-(2-Hydroxyethyl)-3,4-methylenedioxyanilin und deren beliebigen Gemischen.

5. Mitt I nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Komponente B in einer Menge von jeweils 0,03 bis 65, insbesondere 1 bis 40 mmol, jeweils bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten sind.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine aktivierte Carbonylverbindung ausgewählt aus der Gruppe aus Isatin, 5-Chlorisatin, 5-Bromisatin, 6-Bromisatin, 5-Nitroisatin, N-Hydroxymethylisatin, N-Allylisatin, 5-Isatinsulfonsäure-Na-salz, Glutaconaldehyd-tetrabutylammonium-salz, Tribasenaldehyd, Malonaldehyd-bis-dimethylacetal, 4-Hydroxy-3-methoxycinnanaldehyd, 1-Piperidino-methylisatin, 1-Diethylamino-methylisatin, Glutaconaldehyd-Na-salz, 5-N-methylanilinopentadienal, 2-Chlor-3-hydroxymethylen-1-cyclohexen-1-aldehyd, N-(5-Anilino-2,4-pentadien-1-yliden)anilinium-chlorid, trans- β -(2-Furyl)-acrolein, 2-Nitro-1,3-indandion, Dehydroascorbinsäure, 2-Acetyl-1,3-cyclohexandion, 7-Dimethylamino-2,4,6-heptatrienyliden-dimethylamonium-perchlorat und 4-Formyl-1-methylpyridinium-benzol-sulfonat enthalten ist.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß weiterhin eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus 5,6-Dihydroxyindol sowie dessen N-substituierten C₁-C₄-Alkyl- und C₁-C₄-Hydroxyalkylderivate, 5,6-Dihydroxyindolin sowie dessen N-substituierten C₁-C₄-Alkyl- und C₁-C₄-Hydroxyalkylderivaten und den als Entwickler bekannten Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, 4,4'-Diamino-diphenylamin, 1,10-Bis-(2,5-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxydecan, 2-(2'-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2,6-Dichlor-4-aminophenol, N,N-Bis-(2'-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 3-Methyl-4-aminophenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 5-Aminosalicylsäure, Bis-(2-Hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, zugesetzt werden.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es anionische, zwitterionische oder nichtionische Tenside enthält.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es ein luftoxidables Färbesystem ist.

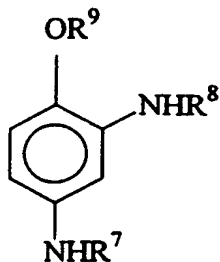
10. Mitt I nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß Oxidationsmittel ausgewählt aus der Gruppe H_2O_2 , Peroxidisulfat und Percarbonat enthält.
11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es ein enzymatisches Färbesystem ist.
12. Verwendung einer Kombination aus
- A) mindestens einem Pyrimidinderivat mit der allgemeinen Formel I



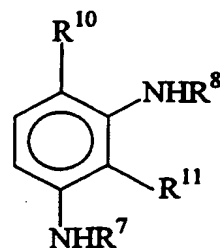
(I)

worin R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, OH, NH_2 oder eine Gruppe NR^5R^6 sind, in der R^5 und R^6 gleich oder verschieden sein können und für C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl mit primärer und/oder sekundärer Hydroxygruppe stehen, wobei zwei der Reste R^1 , R^2 , R^3 oder R^4 zusammen einen gegebenenfalls substituierten 5- und 6-gliedrigen Heterocyclus mit einem oder zwei Stickstoff- und/oder Sauerstoffatom(en) im Molekül bilden können, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der Reste R^1 , R^2 , R^3 oder R^4 eine Gruppe NH_2 und/oder NR^5R^6 sind,

- B) mindestens einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
- (a) m-Phenylderivaten mit den Formeln II und III



(II)

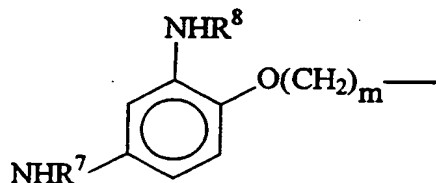


(III)

(II)

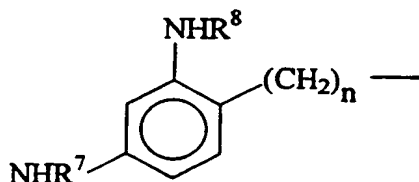
(III)

worin R^7 und R^8 gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl stehen,
 R^9 für C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl oder einen Rest mit der allgemeinen Formel IV steht



(IV)

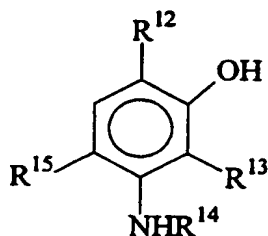
worin R^7 und R^8 wie oben definiert sind und m eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet,
 R^{10} für Wasserstoff oder einen Rest mit der allgemeinen Formel V steht



(V)

worin R^7 und R^8 wie oben definiert sind und n eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet,
 R^{11} für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl steht,

(b) m-Aminophenolderivaten



(VI)

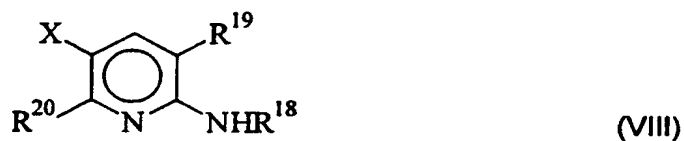
worin R^{12} für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl steht,
 R^{13} für Wasserstoff, Fluor, Chlor, OCH_3 oder C_1 - C_4 -Alkyl steht,

R^{14} für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl oder OCF_3 steht,
 R^{15} für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder OCH_3 steht,
 mit den Maßgaben, daß R^{12} , R^{13} , R^{14} und R^{15} nicht gleichzeitig Wasserstoff sind
 und daß, wenn R^{12} Methyl ist, R^{13} , R^{14} und R^{15} nicht gleichzeitig Wasserstoff
 sind,

(c) Pyridinderivaten mit den Formeln VII und VIII

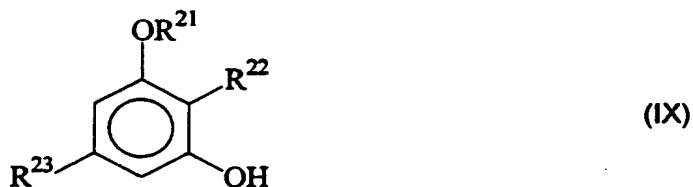


worin R^{16} und R^{17} gleich oder verschieden sein können und für Fluor, Chlor
 oder OCH_3 stehen,



worin R^{18} für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl steht,
 R^{19} für OH oder NH_2 steht,
 R^{20} für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkoxy oder NH_2 steht,
 X für Wasserstoff oder OCH_3 steht,
 mit den Maßgaben, daß, wenn R^{19} NH_2 ist, R^{18} und R^{20} nicht gleichzeitig C_1 - C_4 -
 Alkyl beziehungsweise Methoxy sind, und wenn R^{18} Wasserstoff ist, R^{19} und R^{20}
 nicht gleichzeitig OH beziehungsweise Wasserstoff sind,

(d) Resorcinderivaten mit der Formel IX



worin R^{21} , R^{22} und R^{23} gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl stehen,

mit den Maßgaben, daß R^{21} , R^{22} und R^{23} nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, wenn R^{21} und R^{23} Wasserstoff sind, R^{22} nicht Methyl ist, und wenn R^{21} für Methyl steht, R^{22} und R^{23} nicht gleichzeitig Wasserstoff sind,

(e) Methylendioxybenzolderivaten mit der Formel X



worin R^{24} für OH, NH_2 oder NHR^{25} , in der R^{25} C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl bedeutet, steht,

(f) 3,4-Diaminobenzoesäure,
zum Färben von keratinhaltigen Fasern.

13. Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, worin ein Färbemittel, enthaltend

A) mindestens ein Pyrimidinderivat mit der allgemeinen Formel I

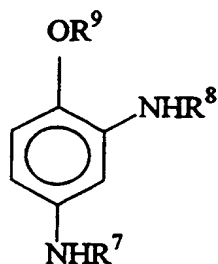


worin R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, OH, NH_2 oder eine Gruppe NR^5R^6 sind, in der R^5 und R^6 gleich oder verschieden sein können und für C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl mit primärer und/oder sekundärer Hydroxygruppe stehen, wobei zwei der Reste R^1 , R^2 , R^3 oder R^4 zusammen einen gegebenenfalls substituierten 5- und 6-gliedrigen Heterocyclus mit einem oder zwei Stickstoff- und/oder Sauerstoffatom(en) im Molekül bilden können,

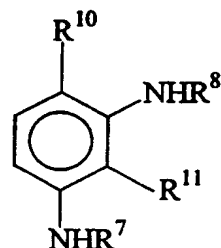
mit der Maßgabe, daß mind stens zwei der Reste R^1 , R^2 , R^3 oder R^4 eine Gruppe NH_2 und/od r NR^5R^6 sind,

B) mind stens eine Verbindung ausg wählt aus der Gruppe b stehend

(a) m-Phenylenderivaten mit den Formeln II und III



(II)

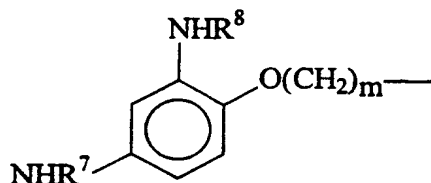


(III)

worin

R^7 und R^8 gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl stehen,

R^9 für C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl oder einen Rest mit der allgemeinen Formel IV steht

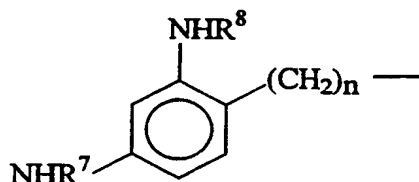


(IV)

worin

R^7 und R^8 wie oben definiert sind und m eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet,

R^{10} für Wasserstoff oder einen Rest mit der allgemeinen Formel V steht



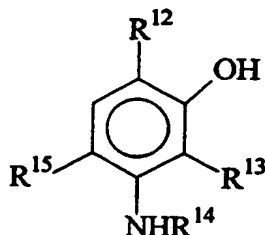
(V)

worin

R^7 und R^8 wie ob n defini rt sind und n eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet,

R^{11} für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl steht,

(b) m-Aminophenolderivaten



(VI)

worin

R^{12} für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl steht,

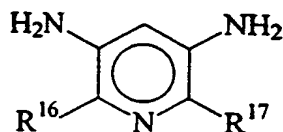
R^{13} für Wasserstoff, Fluor, Chlor, OCH_3 oder C_1 - C_4 -Alkyl steht,

R^{14} für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl oder OCF_3 steht,

R^{15} für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder OCH_3 steht,

mit den Maßgaben, daß R^{12} , R^{13} , R^{14} und R^{15} nicht gleichzeitig Wasserstoff sind und daß, wenn R^{12} Methyl ist, R^{13} , R^{14} und R^{15} nicht gleichzeitig Wasserstoff sind,

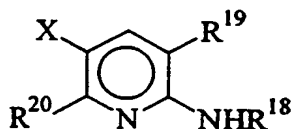
(c) Pyridinderivaten mit den Formeln VII und VIII



(VII)

worin

R^{16} und R^{17} gleich oder verschieden sein können und für Fluor, Chlor oder OCH_3 stehen,



(VIII)

worin R^{18} für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl steht,

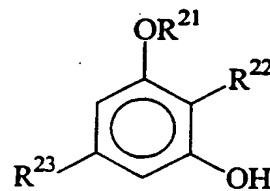
R^{19} für OH oder NH_2 steht,

R^{20} für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkoxy oder NH_2 steht,

X für Wasserstoff oder OCH_3 steht,

mit den Maßgaben, daß, wenn R^{19} NH_2 ist, R^{18} und R^{20} nicht gleichzeitig C_1 - C_4 -Alkyl beziehungsweise Methoxy sind, und wenn R^{18} Wasserstoff ist, R^{19} und R^{20} nicht gleichzeitig OH beziehungsweise Wasserstoff sind,

(d) Resorcinderivaten mit der Formel IX



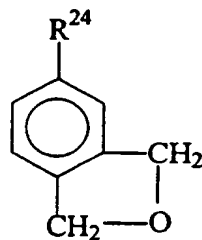
(IX)

worin

R^{21} , R^{22} und R^{23} gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl stehen,

mit den Maßgaben, daß R^{21} , R^{22} und R^{23} nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, wenn R^{21} und R^{23} Wasserstoff sind, R^{22} nicht Methyl ist, und wenn R^{21} für Methyl steht, R^{22} und R^{23} nicht gleichzeitig Wasserstoff sind,

(e) Methylendioxybenzolderivaten mit der Formel X



(X)

worin

R^{24} für OH, NH_2 oder NHR^{25} , in der R^{25} C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl bedeutet, steht,

(f) 3,4-Diaminobenzoessäure,

sowie übliche kosmetische Inhaltsstoffe auf die keratinhaltigen Fasern aufgebracht, einige Zeit, üblicherweise ca. 30 Minuten, auf der Faser belassen und anschließend wieder ausgespült oder mit einem Shampoo ausgewaschen wird.

THIS PAGE BLANK (USPTO)
THIS

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 02 MAR 2001

WIPO PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts H 3294 PCT/EP	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/09901	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 14/12/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 23/12/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK A61K7/13		
Anmelder HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN et.al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 - ☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 12 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☒ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 27/06/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 01.03.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Hillebrecht, D Tel. Nr. +49 89 2399 8168 

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-19 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-12 eingegangen am 16/02/2001 mit Schreiben vom 14/02/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

IV. Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung

1. Auf die Aufforderung zur Einschränkung der Ansprüche oder zur Zahlung zusätzlicher Gebühren hat der Anmelder:
- ☐ die Ansprüche eingeschränkt.
 - ☐ zusätzliche Gebühren entrichtet.
 - ☐ zusätzliche Gebühren unter Widerspruch entrichtet.
 - ☐ weder die Ansprüche eingeschränkt noch zusätzliche Gebühren entrichtet.
2. ☒ Die Behörde hat festgestellt, daß das Erfordernis der Einheitlichkeit der Erfindung nicht erfüllt ist, und hat gemäß Regel 68.1 beschlossen, den Anmelder nicht zur Einschränkung der Ansprüche oder zur Zahlung zusätzlicher Gebühren aufzufordern.
3. Die Behörde ist der Auffassung, daß das Erfordernis der Einheitlichkeit der Erfindung nach den Regeln 13.1, 13.2 und 13.3
- ☐ erfüllt ist
 - ☒ aus folgenden Gründen nicht erfüllt ist:
siehe Beiblatt
4. Daher wurde zur Erstellung dieses Berichts eine internationale vorläufige Prüfung für folgende Teile der internationalen Anmeldung durchgeführt:
- ☒ alle Teile.
 - ☐ die Teile, die sich auf die Ansprüche Nr. beziehen.

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)

Ja: Ansprüche 1-5,7-9,11,12
Nein: Ansprüche

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen **PCT/EP99/09901**

Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-12
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-12
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:
siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

- D1: DE 195 35 340 A (HENKEL KGAA) 27. März 1997
- D2: EP-A-0 657 158 (GOLDWELL GMBH) 14. Juni 1995
- D3: DE 91 05 827 U (GOLDWELL AG) 14. August 1991
- D4: WO 92 19220 A (HENKEL KGAA ET AL.) 12. November 1992
- D5: EP-A-0 542 129 (GOLDWELL AG) 19. Mai 1993 (1993-05-19)
- D6: DE 297 02 192 U (GOLDWELL GMBH) 4. Juni 1998
- D7: DE 196 10 947 A (GOLDWELL GMBH) 25. September 1997
- D8: DE 196 14 303 A (GOLDWELL GMBH) 16. Oktober 1997
- D9: DE 195 39 264 A (GOLDWELL GMBH) 24. April 1997

- IV. Der Gegenstand der abhängigen Ansprüche erfüllt offensichtlich nicht die Erfordernisse der Regel 13 PCT (Einheitlichkeit). Insbesondere im Hinblick auf die Ausführungen unter Punkt V. kann jede Kombination von Verbindung A) mit den einzelnen Elementen der Gruppe B) als separate Erfindung betrachtet werden, vorausgesetzt, daß jede dieser separaten Erfindungsgegenstände gegenüber dem Stand der Technik neu ist und nicht aus dem Stand der Technik offensichtlich ableitbar war. D1 bis D9 beschreiben Haarfärbemittel, welche ein Pyrimidinderivat der allgemeinen Formel I enthalten. Dieses gemeinsame Merkmal der Kombination der vorliegenden Ansprüche ist daher bereits eingehend bekannt. Auch sind die in D1 bis D4 und D8 genannten Haarfärbemittel frei von Oxidationsmittel. Üblicherweise werden die Färbemittel ohne Oxidationsmittel hergestellt, siehe auch die genannten Dokumente. Die Oxidationsmittel werden entweder erst kurz vor der Verwendung zugesetzt oder nach Auftrag des Haarfärbemittels auf das Haar gebracht.
- V. Die vorliegende Anmeldung entspricht nicht den Erfordernissen des Artikels 33(1) und (2) PCT, da der Gegenstand der Ansprüche 1, 11 und 12 nicht neu ist.
1. Die Ansprüche beschreiben eine Haarfärbemittel, welches einen Entwickler der Formel (I), sowie mindestens eine aromatische Amino- und/oder Hydroxyverbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus B) (a) bis (f) als Kuppler, bzw. die Verwendung des Mittels zum Färben und ein entsprechendes Verfahren. Weiterhin müssen die Mittel frei von Oxidationsmitteln sein. Siehe hier

THIS PAGE BLANK (USPTO)

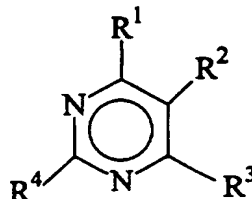
zu Punkt IV. oben.

2. Solche Mittel, bzw. deren Verwendung ist bereits aus den oben genannten Entgegenhaltungen bekannt. Die Aufmerksamkeit der Anmelderin wird insbesondere auf die folgenden wesentlichen Teile der Entgegenhaltungen gelenkt:
 - D1, Ansprüche 1 und 3, die Formel (I) des Anspruchs 3 entspricht der vorliegenden Formel VI
 - D3, Anspruch 1, Beispiel 2; Seite 4, Zeilen 15 bis 18; insbesondere auch das Beispiel 2 wird unter Abwesenheit von zugesetzten Oxidationsmitteln durchgeführt;
 - D4, Anspruch 1, Seite 5, dritter Absatz, Beispiel 4 (entspricht Formel VI);
 - D5, Ansprüche, Beispiel A2, Diaminopyridin fällt unter die Formel VIII;
 - D8, Ansprüche, Beispiel 10.
 3. Der Gegenstand der anhängigen Ansprüche 2 bis 5 und 7 bis 9 ist ebenfalls aus den Dokumenten D1 bis D9 bekannt.
 4. Das Problem der vorliegenden Anmeldung liegt in der Bereitstellung von Färbemitteln, welche auch unter Ausschluß von "herkömmlichen" zugesetzten Oxidationsmitteln angewendet werden können. Die Entgegenhaltungen D3 und D4 lehren bereits, daß die dort genannten Zusammensetzungen auch ohne den Zusatz eines Oxidationsmittels zur Färbung eingesetzt werden. Der Gegenstand der Ansprüche 1 bis 12 ist daher im Hinblick auf D3 und D4 nicht erfinderisch. Im übrigen ist zu ergänzen, daß die Oxidation aller aus D1 bis D9 bekannten Haarfärbemittel auch ohne Zusatz eines speziellen Oxidationsmittels durch Luftsauerstoff erfolgt. Es muß lediglich eine verlangsamte Reaktion in Kauf genommen werden.
- VII. Die Anmeldung wurde nicht an die geänderten Ansprüche angepaßt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Geänderte Patentanpr

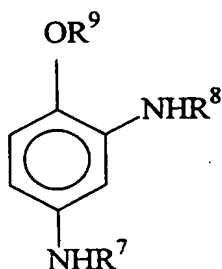
1. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, enthaltend
 A) mindestens ein Pyrimidinderivat mit der allgemeinen Formel I



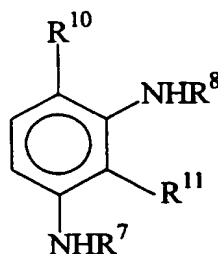
(I)

worin R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, OH, NH_2 oder eine Gruppe NR^5R^6 sind, in der R^5 und R^6 gleich oder verschieden sein können und für C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl mit primärer und/oder sekundärer Hydroxygruppe stehen, wobei zwei der Reste R^1 , R^2 , R^3 oder R^4 zusammen einen gegebenenfalls substituierten 5- und 6-gliedrigen Heterocyclus mit einem oder zwei Stickstoff- und/oder Sauerstoffatom(en) im Molekül bilden können, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der Reste R^1 , R^2 , R^3 oder R^4 eine Gruppe NH_2 und/oder NR^5R^6 sind,

- B) mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
 (a) m-Phenylenderivaten mit den Formeln II und III



(II)

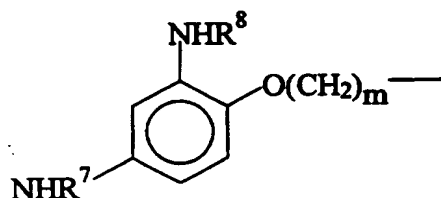


(III)

worin R^7 und R^8 gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl stehen,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

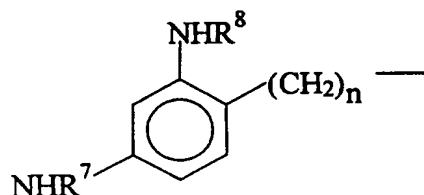
R^9 für C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl oder einen Rest mit der allgemeinen Form I IV steht



(IV)

worin R^7 und R^8 wie oben definiert sind und m eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet,

R^{10} für Wasserstoff oder einen Rest mit der allgemeinen Formel V steht

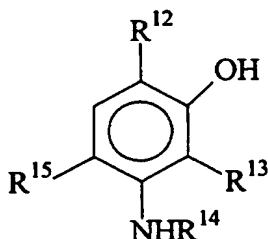


(V)

worin R^7 und R^8 wie oben definiert sind und n eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet,

R^{11} für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl steht,

(b) m-Aminophenolderivaten



(VI)

worin R^{12} für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl steht,

R^{13} für Wasserstoff, Fluor, Chlor, OCH_3 oder C_1 - C_4 -Alkyl steht,

R^{14} für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl oder OCF_3 steht,

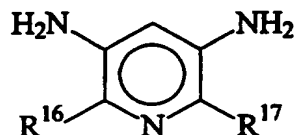
R^{15} für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder OCH_3 steht,

mit den Maßgaben, daß R^{12} , R^{13} , R^{14} und R^{15} nicht gleichzeitig Wasserstoff sind und

daß, wenn R^{12} Methyl ist, R^{13} , R^{14} und R^{15} nicht gleichzeitig Wasserstoff sind,

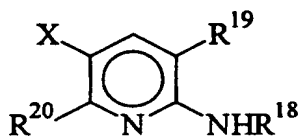
THIS PAGE BLANK (USPTO)

(c) Pyridinderivaten mit den Formeln VII und VIII



(VII)

worin R^{16} und R^{17} gleich oder verschieden sein können und für Fluor, Chlor oder OCH_3 stehen,



(VIII)

worin R^{18} für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl steht,

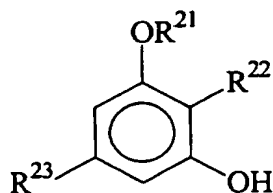
R^{19} für OH oder NH_2 steht,

R^{20} für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkoxy oder NH_2 steht,

X für Wasserstoff oder OCH_3 steht,

mit den Maßgaben, daß, wenn R^{19} NH_2 ist, R^{18} und R^{20} nicht gleichzeitig C_1 - C_4 -Alkyl beziehungsweise Methoxy sind, und wenn R^{18} Wasserstoff ist, R^{19} und R^{20} nicht gleichzeitig OH beziehungsweise Wasserstoff sind,

(d) Resorcinderivaten mit der Formel IX



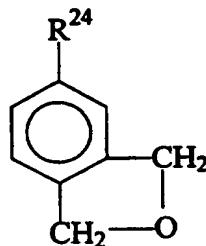
(IX)

worin R^{21} , R^{22} und R^{23} gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl stehen,

mit den Maßgaben, daß R^{21} , R^{22} und R^{23} nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, wenn R^{21} und R^{23} Wasserstoff sind, R^{22} nicht Methyl ist, und wenn R^{21} für Methyl steht, R^{22} und R^{23} nicht gleichzeitig Wasserstoff sind,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(e) Methylendioxybenzolderivaten mit der Formel X



(X)

worin R^{24} für OH, NH_2 oder NHR^{25} , worin R^{25} C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl bedeutet, steht, und

(f) 3,4-Diaminobenzoesäure,

dadurch gekennzeichnet, daß es frei von Oxidationsmitteln ist.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Pyrimidinderivate mit der Formel I 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 5,6-Diamino-2,4-dihydroxypyrimidin, 2,4-Diamino-5,6-dihydroxypyrimidin, 4-Dimethylamino-2,5,6-triaminopyrimidin und deren beliebigen Gemische enthalten sind.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Pyrimidinderivate mit der Formel I in einer Menge von 0,03 bis 65 mmol, insbesondere von 1 bis 40 mmol, bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten sind.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Komponente B ausgewählt sind aus der Gruppe 1,3-Bis(2,4-diaminophenoxypropan), 1,3-Bis-(2,4-diaminophenylpropan), 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2,6-Bis-(2'-hydroxyethylamino)-toluol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 2,4-Dichlor-3-amino-phenol, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 3,4-Methylendioxyphenol, 3,4-Methylendioxyanilin, N-(2-Hydroxyethyl)-3,4-methylendioxyanilin und deren beliebigen Gemischen.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Komponente B in einer Menge von jeweils 0,03 bis 65, insbesondere 1 bis 40 mmol, jeweils bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten sind.

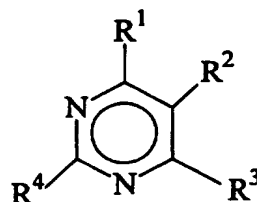
THIS PAGE BLANK (USPTO)

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine aktivierte Carbonylverbindung ausgewählt aus der Gruppe aus Isatin, 5-Chlorisatin, 5-Bromisatin, 6-Bromisatin, 5-Nitroisatin, N-Hydroxymethylisatin, N-Allylisatin, 5-Isatinsulfonsäure-Na-salz, Glutaconaldehyd-tetrabutylammonium-salz, Tribasenaldehyd, Malonaldehyd-bis-dimethylacetal, 4-Hydroxy-3-methoxycinnan-aldehyd, 1-Piperidinomethylisatin, 1-Diethylamino-methylisatin, Glutaconaldehyd-Na-salz, 5-N-methylanilinopentadienal, 2-Chlor-3-hydroxymethylen-1-cyclohexen-1-aldehyd, N-(5-Anilino-2,4-pentandien-1-yliden)anilinium-chlorid, trans- β -(2-Furyl)-acrolein, 2-Nitro-1,3-indandion, Dehydroascorbinsäure, 2-Acetyl-1,3-cyclohexandion, 7-Dimethylamino-2,4,6-heptatrienyliden-dimethylamonium-perchlorat und 4-Formyl-1-methylpyridinium-benzol-sulfonat enthalten ist.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß weiterhin eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus 5,6-Dihydroxyindol sowie dessen N-substituiert n C₁-C₄-Alkyl- und C₁-C₄-Hydroxyalkylderivate, 5,6-Dihydroxyindolin sowie dessen N-substituierten C₁-C₄-Alkyl- und C₁-C₄-Hydroxyalkylderivaten und den als Entwickl r bekannten Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, p-Aminophenol, 4,4'-Diamino-diphenylamin, 1,10-Bis-(2,5-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxydecan, 2,(2'-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2,6-Dichlor-4-aminophenol, N,N-Bis-(2'-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 3-Methyl-4-aminophenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 5-Amino-salicylsäure, Bis-(2-Hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, zugesetzt werden.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es anionische, zwitterionische oder nichtionische Tenside enthält.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es einluftoxidables Färbesystem ist.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es ein enzymatisches Färbesystem ist.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

11. Verwendung in r Kombination aus

A) mindestens einem Pyrimidinderivat mit der allgemeinen Formel I

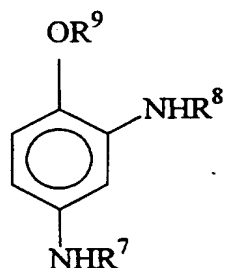


(I)

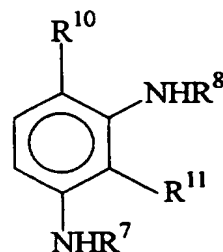
worin R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, OH, NH_2 oder eine Gruppe NR^5R^6 sind, in der R^5 und R^6 gleich oder verschieden sein können und für C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl mit primärer und/oder sekundärer Hydroxygruppe stehen, wobei zwei der Reste R^1 , R^2 , R^3 oder R^4 zusammen einen gegebenenfalls substituierten 5- und 6-gliedrigen Heterocyclus mit einem oder zwei Stickstoff- und/oder Sauerstoffatom(en) im Molekül bilden können, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der Reste R^1 , R^2 , R^3 oder R^4 eine Gruppe NH_2 und/oder NR^5R^6 sind,

B) mindestens einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

(a) m-Phenylenderivaten mit den Formeln II und III



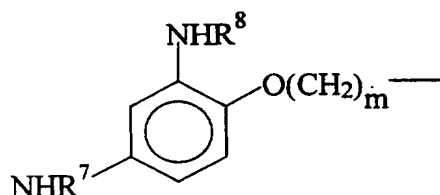
(II)



(III)

worin R^7 und R^8 gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl stehen,

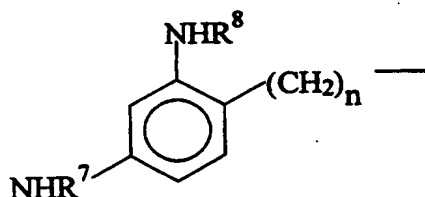
R^9 für C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl oder einen Rest mit der allgemeinen Formel IV steht



(IV)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

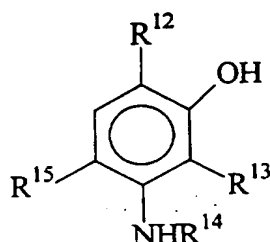
worin R^7 und R^8 wie oben definiert sind und m eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet,
 R^{10} für Wasserstoff oder einen Rest mit der allgemeinen Formel V steht



(V)

worin R^7 und R^8 wie oben definiert sind und n eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet,
 R^{11} für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl steht,

(b) m-Aminophenolderivaten



(VI)

worin R^{12} für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl steht,

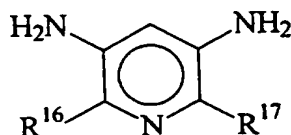
R^{13} für Wasserstoff, Fluor, Chlor, OCH_3 oder C_1 - C_4 -Alkyl steht,

R^{14} für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl oder OCF_3 steht,

R^{15} für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder OCH_3 steht,

mit den Maßgaben, daß R^{12} , R^{13} , R^{14} und R^{15} nicht gleichzeitig Wasserstoff sind und
 daß, wenn R^{12} Methyl ist, R^{13} , R^{14} und R^{15} nicht gleichzeitig Wasserstoff sind,

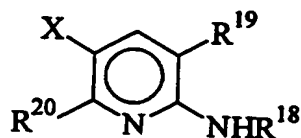
(c) Pyridinderivaten mit den Formeln VII und VIII



(VII)

worin R^{16} und R^{17} gleich oder verschieden sein können und für Fluor, Chlor oder OCH_3 stehen,

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(VIII)

worin R^{18} für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl steht,

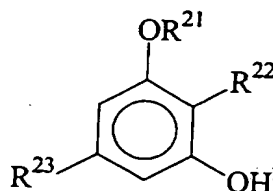
R^{19} für OH oder NH_2 steht,

R^{20} für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkoxy oder NH_2 steht,

X für Wasserstoff oder OCH_3 steht,

mit den Maßgaben, daß, wenn R^{19} NH_2 ist, R^{18} und R^{20} nicht gleichzeitig C_1 - C_4 -Alkyl beziehungsweise Methoxy sind, und wenn R^{18} Wasserstoff ist, R^{19} und R^{20} nicht gleichzeitig OH beziehungsweise Wasserstoff sind,

(d) Resorcinderivaten mit der Formel IX

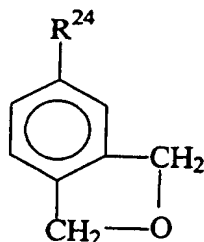


(IX)

worin R^{21} , R^{22} und R^{23} gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl stehen,

mit den Maßgaben, daß R^{21} , R^{22} und R^{23} nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, wenn R^{21} und R^{23} Wasserstoff sind, R^{22} nicht Methyl ist, und wenn R^{21} für Methyl steht, R^{22} und R^{23} nicht gleichzeitig Wasserstoff sind,

(e) Methylenedioxybenzolderivaten mit der Formel X



(X)

worin R^{24} für OH, NH_2 oder NHR^{25} , in der R^{25} C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl bedeutet, steht,

THIS PAGE BLANK (USE)

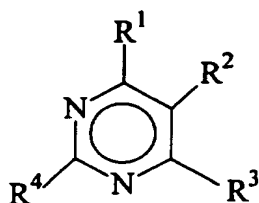
worin R^{24} für OH, NH_2 oder NHR^{25} , in der R^{25} C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl bedeutet, steht,

(f) 3,4-Diaminobenzoesäure,

die frei von Oxidationsmitteln ist, zum Färben von keratinhaltigen Fasern.

12. Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, worin ein Färbemittel, enthaltend

A) mindestens ein Pyrimidinderivat mit der allgemeinen Formel I

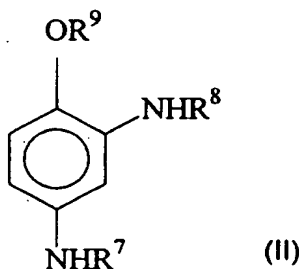


(I)

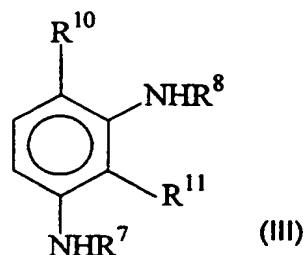
worin R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, OH, NH_2 oder eine Gruppe NR^5R^6 sind, in der R^5 und R^6 gleich oder verschieden sein können und für C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl mit primärer und/oder sekundärer Hydroxygruppe stehen, wobei zwei der Reste R^1 , R^2 , R^3 oder R^4 zusammen einen gegebenenfalls substituierten 5- und 6-gliedrigen Heterocyclus mit einem oder zwei Stickstoff- und/oder Sauerstoffatom(en) im Molekül bilden können, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der Reste R^1 , R^2 , R^3 oder R^4 ein Gruppe NH_2 und/oder NR^5R^6 sind,

B) mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend

(a) m-Phenylenderivaten mit den Formeln II und III



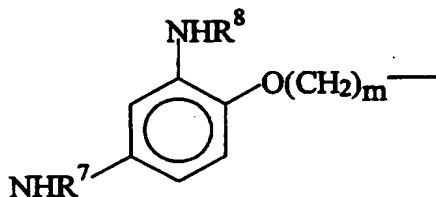
(II)



(III)

worin

THIS PAGE BLANK (USPTO)

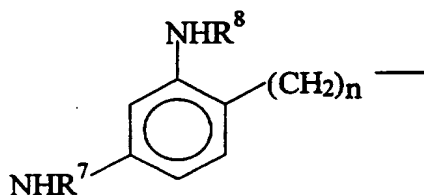


(IV)

worin

R^7 und R^8 wie oben definiert sind und m eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet,

R^{10} für Wasserstoff oder einen Rest mit der allgemeinen Formel V steht



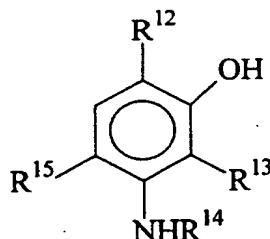
(V)

worin

R^7 und R^8 wie oben definiert sind und n eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet,

R^{11} für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl steht,

(b) m-Aminophenolderivaten



(VI)

worin

R^{12} für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl steht,

R^{13} für Wasserstoff, Fluor, Chlor, OCH_3 oder C_1 - C_4 -Alkyl steht,

R^{14} für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl oder OCF_3 steht,

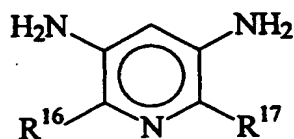
R^{15} für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder OCH_3 steht,

mit den Maßgaben, daß R^{12} , R^{13} , R^{14} und R^{15} nicht gleichzeitig Wasserstoff sind

und daß, wenn R^{12} Methyl ist, R^{13} , R^{14} und R^{15} nicht gleichzeitig Wasserstoff sind,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

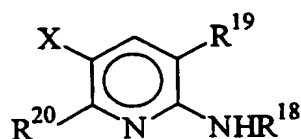
(c) Pyridinderivaten mit den Formeln VII und VIII



(VII)

worin

R^{16} und R^{17} gleich oder verschieden sein können und für Fluor, Chlor oder OCH_3 stehen,



(VIII)

worin R^{18} für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl steht,

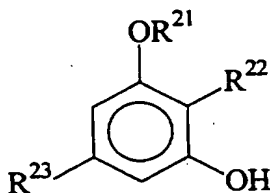
R^{19} für OH oder NH_2 steht,

R^{20} für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkoxy oder NH_2 steht,

X für Wasserstoff oder OCH_3 steht,

mit den Maßgaben, daß, wenn R^{19} NH_2 ist, R^{18} und R^{20} nicht gleichzeitig C_1 - C_4 -Alkyl beziehungsweise Methoxy sind, und wenn R^{18} Wasserstoff ist, R^{19} und R^{20} nicht gleichzeitig OH beziehungsweise Wasserstoff sind,

(d) Resorcinderivaten mit der Formel IX



(IX)

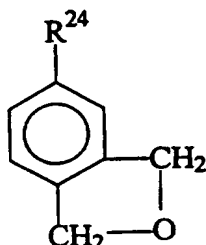
worin

R^{21} , R^{22} und R^{23} gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl stehen,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

mit den Maßgaben, daß R^{21} , R^{22} und R^{23} nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, wenn R^{21} und R^{23} Wasserstoff sind, R^{22} nicht Methyl ist, und wenn R^{21} für Methyl steht, R^{22} und R^{23} nicht gleichzeitig Wasserstoff sind,

(e) Methylendioxybenzolderivaten mit der Formel X



(X)

worin

R^{24} für OH, NH_2 oder NHR^{25} , in der R^{25} C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl bedeutet, steht,

(f) 3,4-Diaminobenzoessäure,

sowie übliche kosmetische Inhaltsstoffe und das frei von Oxidationsmitteln ist, auf die keratinhaltigen Fasern aufgebracht, einige Zeit, üblicherweise ca. 30 Minuten, auf der Faser belassen und anschließend wieder ausgespült oder mit einem Shampoo ausgewaschen wird.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/09901

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 195 35 340 A (HENKEL KGAA) 27 March 1997 (1997-03-27) the whole document ---	1-5, 8, 10, 12, 13
X	EP 0 657 158 A (GOLDWELL GMBH) 14 June 1995 (1995-06-14) the whole document ---	1-5, 7, 8, 10, 12, 13
X	DE 91 05 827 U (GOLDWELL AG) 14 August 1991 (1991-08-14) page 15 -page 16; examples 1, 2 ---	1-3, 5, 8, 10, 12, 13
X	WO 92 19220 A (HENKEL KGAA ET AL.) 12 November 1992 (1992-11-12) the whole document --- -/--	1-3, 5, 8, 10, 12, 13

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 April 2000

Date of mailing of the international search report

11/04/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Alvarez Alvarez, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/09901

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 542 129 A (GOLDWELL AG) 19 May 1993 (1993-05-19) the whole document ----	1-3, 5, 8, 10, 12, 13
X	DE 297 02 192 U (GOLDWELL GMBH) 4 June 1998 (1998-06-04) claims 1-3; examples 1, 8, 9 ----	1-3, 8, 12, 13
X	DE 196 10 947 A (GOLDWELL GMBH) 25 September 1997 (1997-09-25) claims 1, 2; example 1 ----	1-3, 8, 12, 13
X	DE 196 14 303 A (GOLDWELL GMBH) 16 October 1997 (1997-10-16) claims 1-3; examples 1-5, 12 ----	1-3, 8, 12, 13
X	DE 195 39 264 A (GOLDWELL GMBH) 24 April 1997 (1997-04-24) claims 1, 2; examples 1-4 -----	1-3, 8, 12, 13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/09901

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19535340	A	27-03-1997	WO 9710799 A EP 0859588 A JP 11511468 T	27-03-1997 26-08-1998 05-10-1999
EP 657158	A	14-06-1995	DE 4342009 A JP 7173039 A	14-06-1995 11-07-1995
DE 9105827	U	14-08-1991	AT 86097 T AU 633732 B AU 7727691 A CA 2047154 A DK 467026 T EP 0467026 A JP 4244011 A US 5176716 A	15-03-1993 04-02-1993 23-01-1992 18-01-1992 10-05-1993 22-01-1992 01-09-1992 05-01-1993
WO 9219220	A	12-11-1992	DE 4115148 A AT 115854 T DE 59201031 D EP 0583300 A	12-11-1992 15-01-1995 02-02-1995 23-02-1994
EP 542129	A	19-05-1993	DE 4136997 A AT 123648 T US 5318599 A	13-05-1993 15-06-1995 07-06-1994
DE 29702192	U	04-06-1998	NONE	
DE 19610947	A	25-09-1997	NONE	
DE 19614303	A	16-10-1997	NONE	
DE 19539264	A	24-04-1997	AT 160285 T DE 59600049 D EP 0770375 A JP 9110659 A	15-12-1997 02-01-1998 02-05-1997 28-04-1997

THIS PAGE BLANK (USPTO)